

Anionische Phosphorylid-Chelatliganden
als metallorganische Template für Katalysatoren
und Komplexe der s-, p-, d- und f-Block-Metalle

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Silas Christian Böttger

aus Gießen

Marburg/Lahn 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2011 bis Juli 2015 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: _____

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2015

Meiner Familie gewidmet

*„In life, as in football, you won't go far
unless you know where the goalposts are.“*

(Arnold H. Glasow)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich folgenden Personen herzlich danken:

Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die Möglichkeit der Promotion unter seiner Betreuung, die interessante und abwechslungsreiche Themenstellung sowie den Spielraum für wissenschaftliche Kreativität und die Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Herrn Prof. Dr. Eric Meggers und Herrn Prof. Dr. Norbert Hampp für ihr Engagement als Mitglieder der Prüfungskommission.

Meinen Eltern, meinen Geschwistern und meinen Freunden für die Unterstützung während meines gesamten Studiums, für das Verständnis in stressigen Zeiten, die nötige Ablenkung von der Chemie und vor allem für die Erkenntnis: „Es gibt wichtigeres im Leben als beständig dessen Geschwindigkeit zu erhöhen“ (Mahatma Gandhi).

Christina Poggel, Fabian Schröder und Lars Finger für das akribische Korrekturlesen dieser Arbeit sowie die ständige Diskussionsbereitschaft. Den Letztgenannten sowie Benjamin Oelkers sei zudem für ihre Hilfe bei der Lösung der Kristallstrukturen gedankt.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises für die außerordentlich angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft.

Meinen Vertiefungs- und Bachelorstudenten Tobias Moss, Stefan Engel, Mathis Rink, Eduard Baal, Donatas Gesevicius, Marius Hoffmann, Nina Kramer, Maik Assmann, Jannick Guschlbauer, Peter Sušnik und Maximilian Fritz für ihren Beitrag zu der vorliegenden Arbeit.

Allen Serviceabteilungen des Fachbereichs, vor allem der NMR-Abteilung für den reibungslosen Messbetrieb und die Durchführung der Handbetriebsmessungen sowie der XRD-Abteilung für das Messen der Kristallstrukturen.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Anionische Phosphorylid-Chelatliganden als metallorganische Template für Katalysatoren
und Komplexe der s-, p-, d- und f-Block-Metalle**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den _____

Unterschrift

Lebenslauf

Zur Person

Name	Silas Christian Böttger
Geburtsdatum	26.03.1986
Geburtsort	Gießen
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1992-1996	Grundschule
1996-2005	städtisches Gymnasium Bad Laasphe
17.06.2005	Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Zivildienst

2005-2006	AWO-Werkstatt Wittgenstein
-----------	----------------------------

Hochschulstudium

2006-2011	Studium der Chemie (Diplom) am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
2011-2015	Dissertation am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Wissenschaftliche Zeitschriftenartikel

K.A. Rufanov, S.A. Pisarev, V.A. Valyulin, **S.C. Böttger**, J. Sundermeyer, Bridged-Dimer Formation by Metallation of Ph₂PCpFlu with Y and Lu Alkyls, *Artikel in Arbeit*.

K.A. Rufanov, I.Y. Tutov, **S.C. Böttger**, J. Sundermeyer, A. Spannenberg, Synthesis, reactivity and structure of π -stabilized phosphonium bis-ylide (byl) ligand series, *Artikel in Arbeit*.

Vorträge

Silas C. Böttger, Neues aus der Chemie der Carbodiphosphorane und Phosphor-verbrückter ansa-Metallocene, *Doktorandenseminar der Anorganischen Chemie*, Marburg **2014**.

Poster

Silas C. Böttger, Konstantin Rufanov, Jörg Sundermeyer, Rare-Earth Metal Complexes of Bis(cyclopentadienyl) Phosphonium Diylides, *20thEuCheMS Conference on Organometallic Chemistry*, St. Andrews **2013**.

Silas C. Böttger, Konstantin Rufanov, Jörg Sundermeyer, Rare-Earth Metal Complexes of Bis(cyclopentadienyl) Phosphonium Diylides, *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie*, Darmstadt **2013**.

Silas C. Böttger, Oliver Thomas, Jörg Sundermeyer, Rare-Earth Metal Complexes of the *ortho*-Metallated RAMIREZ-Ylide, *XXV International Conference on Organometallic Chemistry*, Lissabon **2012**.

Silas C. Böttger, Oliver Thomas, Jörg Sundermeyer, Rare-Earth Metal Complexes of the *ortho*-Metallated RAMIREZ-Ylide, *16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*, Göttingen **2012**.

Verzeichnis der Abkürzungen

Ar	Aryl
Bu	Butyl-
Bn	Benzyl-
CDP	Carbodiphosphoran
CG	<i>constrained geometry</i>
CGC	<i>constrained geometry catalyst</i>
CGCs	<i>constrained geometry catalysts</i>
Cp	Cyclopentadienylderivat, C_5R_5 , $R = R^1R^2R^3R^4R^5$
Cp [#]	Tetramethylcyclopentadienyliden-, C_5Me_4 -
Cp TM	1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,3,3-tetramethyl-pentalen-5-yliden-
Cp ^H	Cyclopentadienyliden-, C_5H_4 -
Cp _{zentr.}	Zentrum des Cyclopentadienylsystems
CpPCp	Biscyclopentadienylphosphoran
CpPN	Cyclopentadienylidenaminophosphoran
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
Cy	Cyclohexyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIC	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl-
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl-
Ether	Diethylether
<i>et al.</i>	<i>et alius / alia</i> bzw. <i>et alii / aliae</i>
exc.	Überschuss
Fa.	Firma

Flu	Fluorenyliden-, C ₁₃ H ₈ -
FV	Feinvakuum
Hal	Halogen
HDPE	<i>high density polyethylene</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HSAB	<i>hard / soft – acid / base</i>
i. d. R.	in der Regel
Ind	Indenyliden-, C ₉ H ₆ -
IP	Isopren
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LDPE	<i>low density polyethylene</i>
LM	Lösungsmittel
Ln	Lanthanoid
M	Molekülion
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometrie
MW	<i>molecular weight</i>
NBO	<i>natural bond orbital</i>
NMR	Kernmagnetresonanz
PCL	Poly- ϵ -Caprolacton
Ph	Phenyl-
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PP	Polypropylen
ppm	<i>part(s) per million</i>

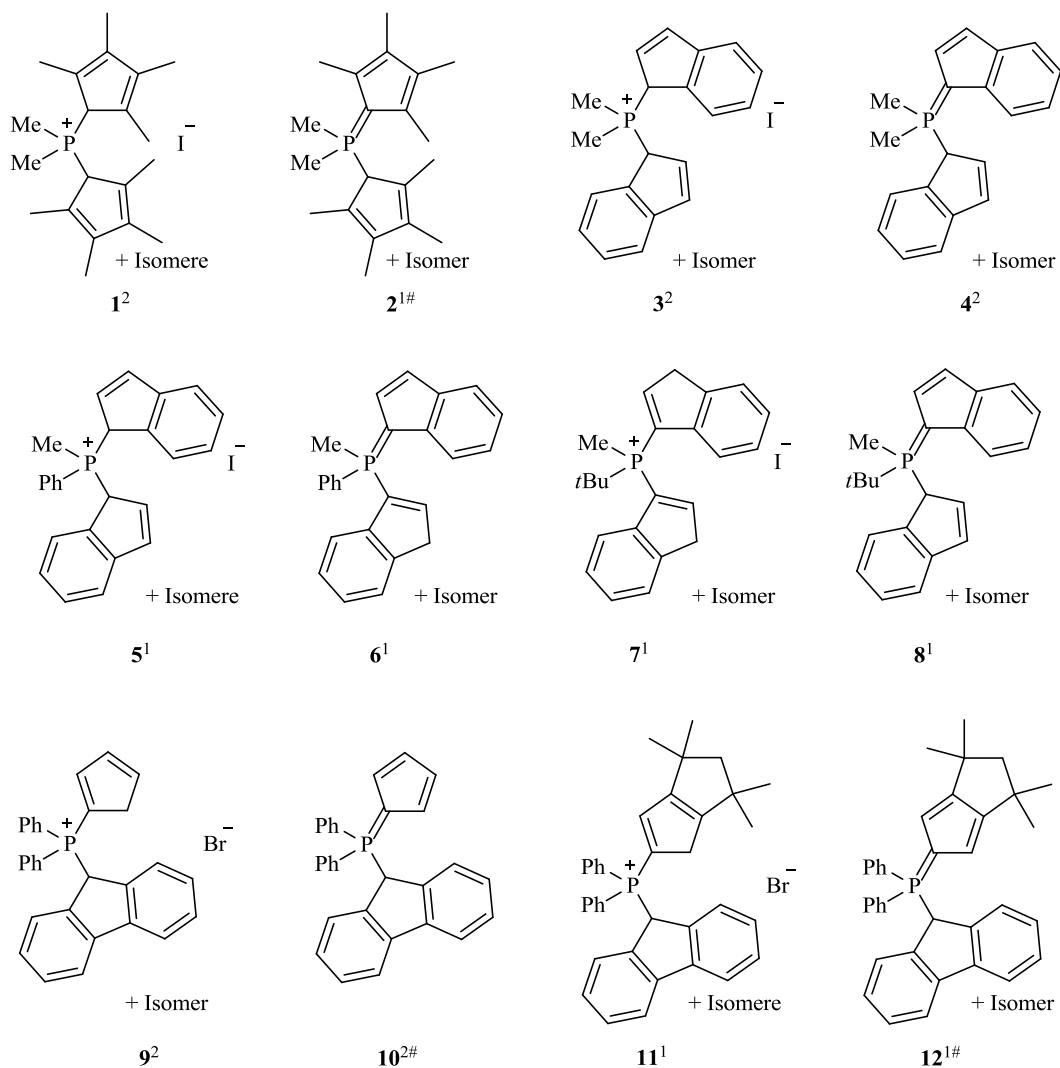
R	Rest
ROP	ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
SE-	Seltenerd-
SEM	Seltenerdmetall
s. o.	siehe oben
sog.	so genannt(e)
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	<i>turn over frequency</i>
TON	<i>turn over number</i>
Tol	Toluol
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
vs.	<i>versus</i>
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

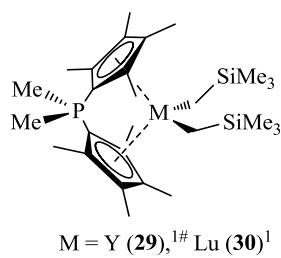
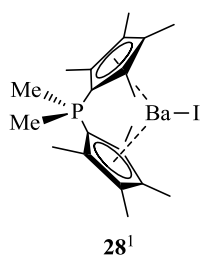
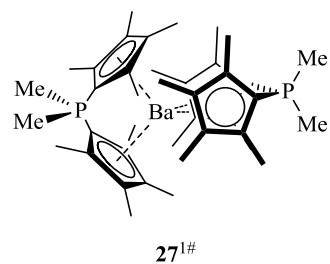
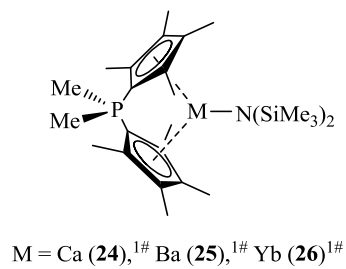
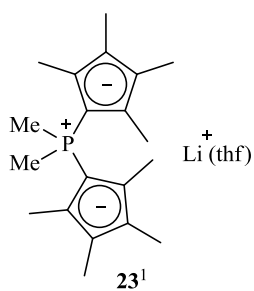
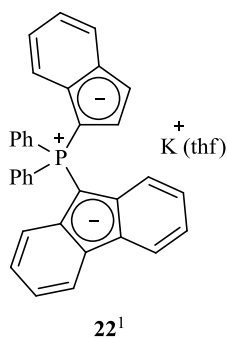
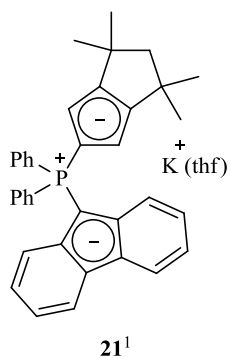
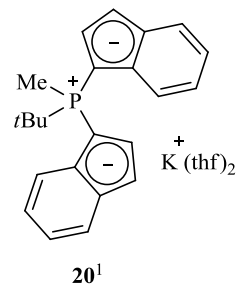
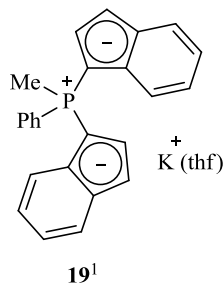
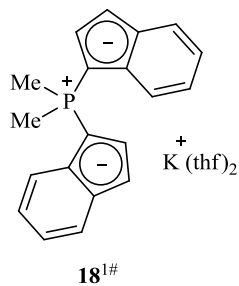
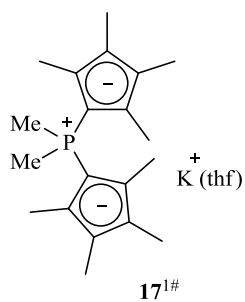
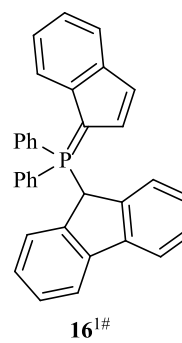
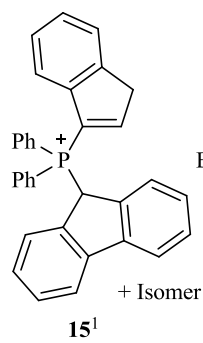
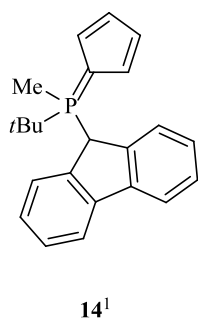
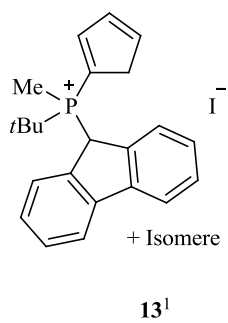
Koordinierende Neutralliganden werden in Kleinbuchstaben abgekürzt.

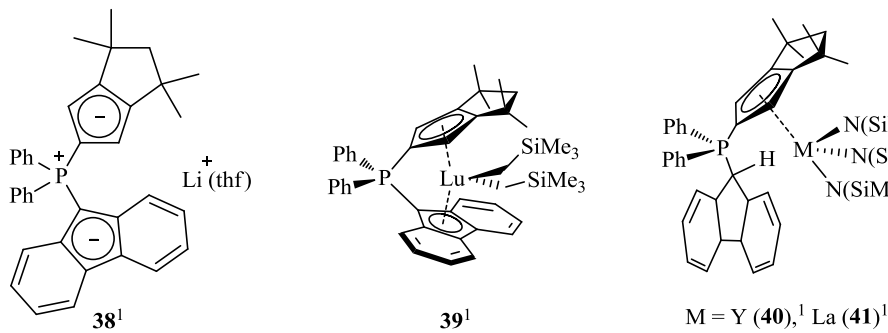
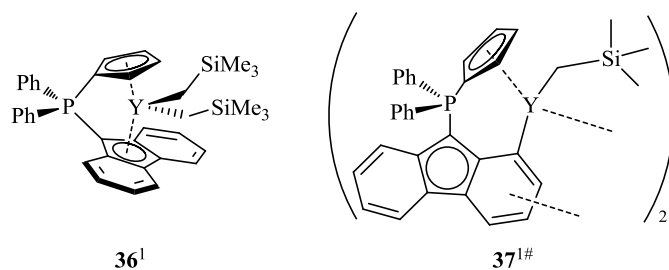
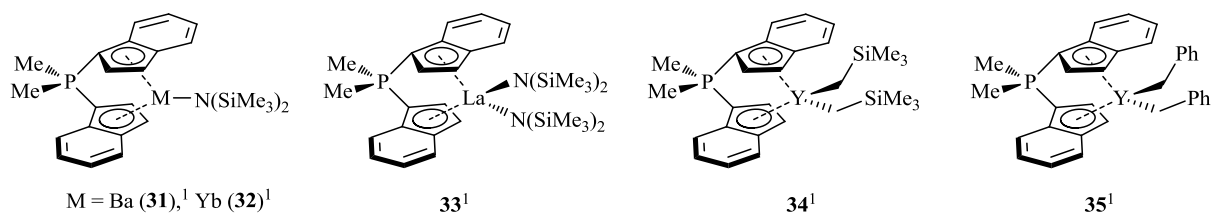
Verzeichnis der Verbindungen

Nachfolgende Verbindungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellt. Erstmalig beschriebene Verbindungen sind mit einer hochgestellten 1, literaturbekannte Verbindungen mit einer hochgestellten 2 und Verbindungen, deren Röntgenkristallstruktur diskutiert wird, zusätzlich mit einem hochgestellten # gekennzeichnet. Literaturangaben zur Synthese der bekannten Verbindungen befinden sich im jeweiligen Experimentalteil.

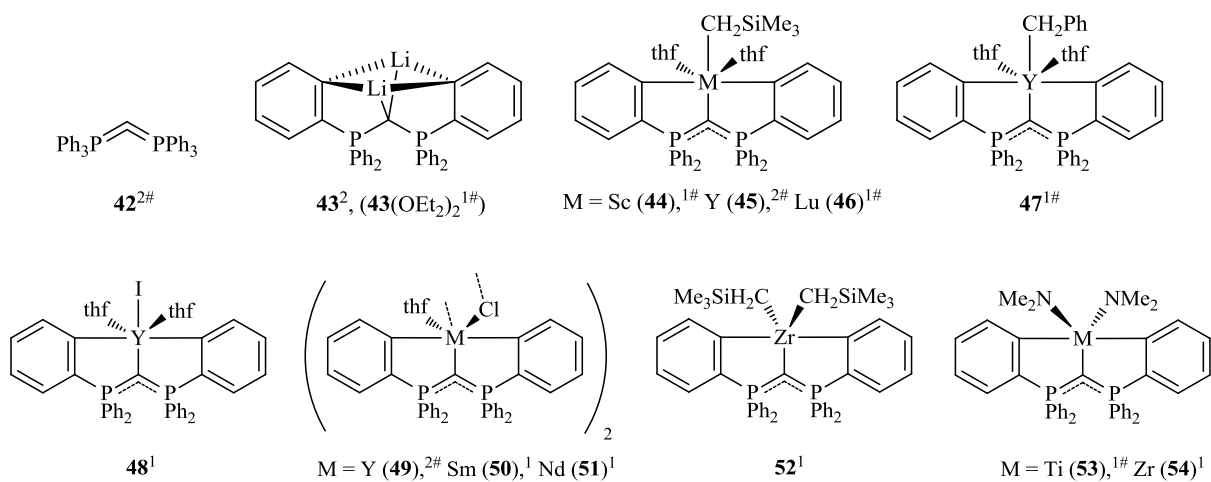
Kapitel II

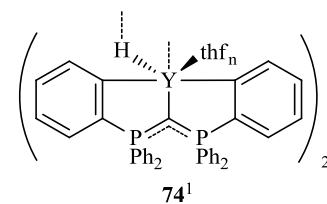
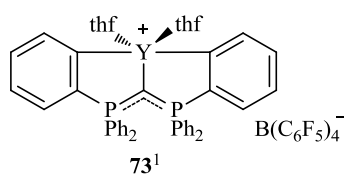
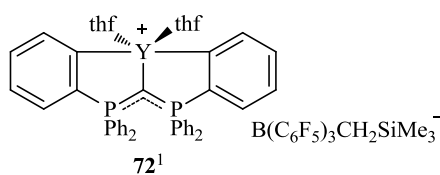
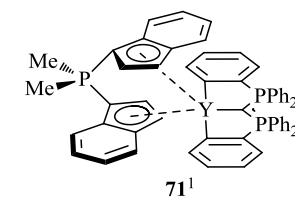
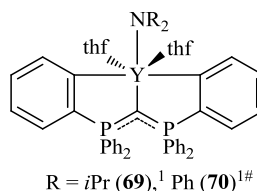
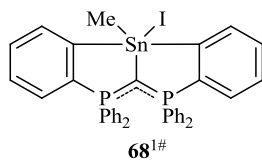
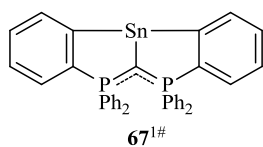
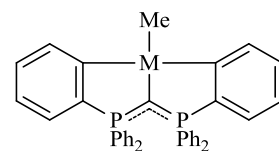
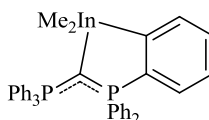
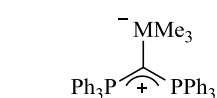
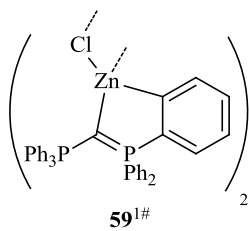
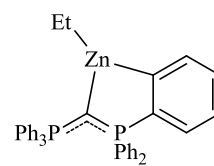
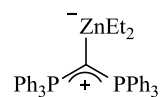
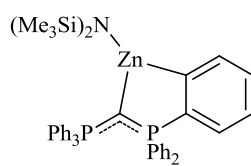
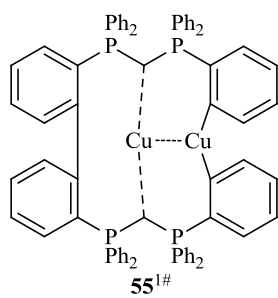




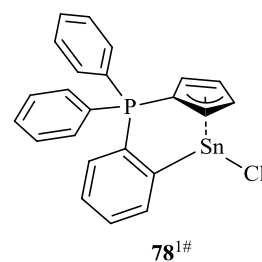
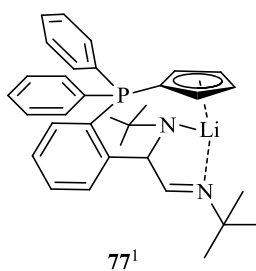
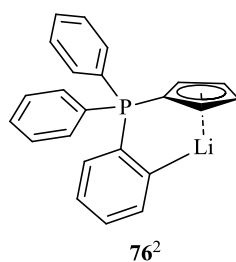
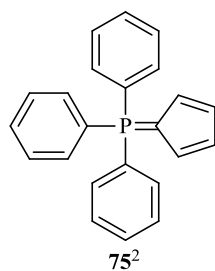


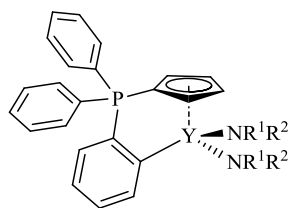
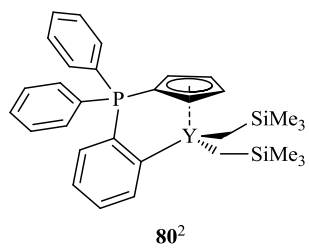
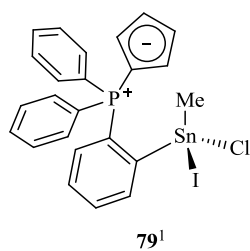
Kapitel III



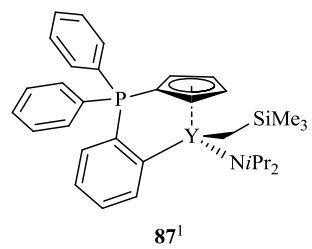


Kapitel IV

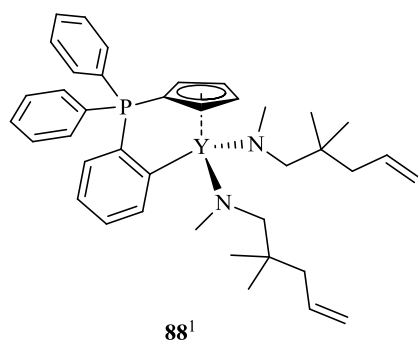




$R^1 = R^2 = \text{Ph}^F$ (**81**),¹ Et (**82**),¹
 Ph (**83**),¹ SiMe₃ (**84**),¹ *i*Pr (**85**)¹
 $R^1 = \text{Dipp}, R^2 = \text{H}$ (**86**)¹



Kapitel V



Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Erklärung	ii
Lebenslauf	iii
Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit	iv
Verzeichnis der Abkürzungen	v
Verzeichnis der Verbindungen	viii
Inhaltsverzeichnis	xiii
General Summary	xiv

I	ALLGEMEINE EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
II	CHEMIE PHOSPHOR-VERBRÜCKTER <i>ANS4</i> -METALLOCENE	9
III	CHEMIE DES <i>ORTHO</i> -METALLIERTEN HEXAPHENYLCARBODIPHOSPHORANS	95
IV	CHEMIE DES <i>ORTHO</i> -METALLIERTEN RAMIREZ-YLIDS	185
V	KATALYSE	217
VI	ALLGEMEINE ZUSAMMENFASSUNG	243
VII	KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG	249

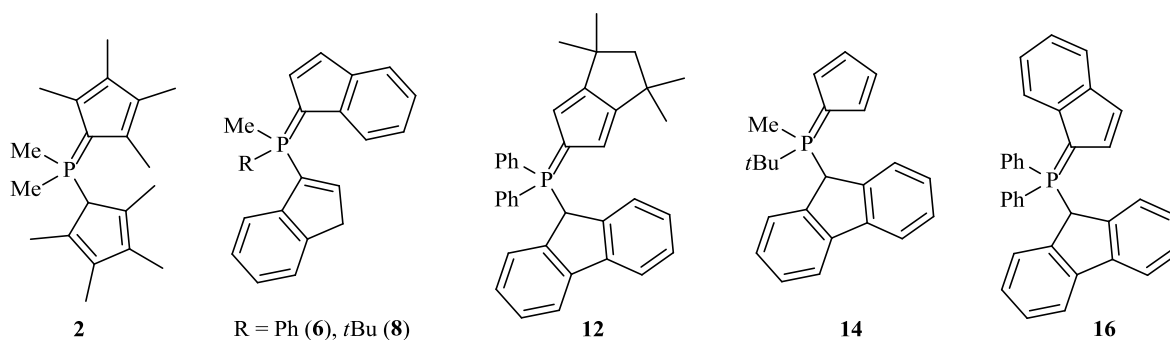
Kapitel I dient der Darstellung des konzeptionellen Zusammenhangs der verschiedenen Projekte. Es folgen vier Kapitel, welche als solche eigenständig sind und unabhängig voneinander gelesen werden können. Am Anfang des jeweiligen Kapitels befindet sich ein detaillierteres Inhaltsverzeichnis. Die wichtigsten Ergebnisse werden in einer übergreifenden Zusammenfassung vorgestellt. Abschließend sind die Details der Röntgenstrukturanalysen dargestellter Verbindungen angefügt.

General Summary

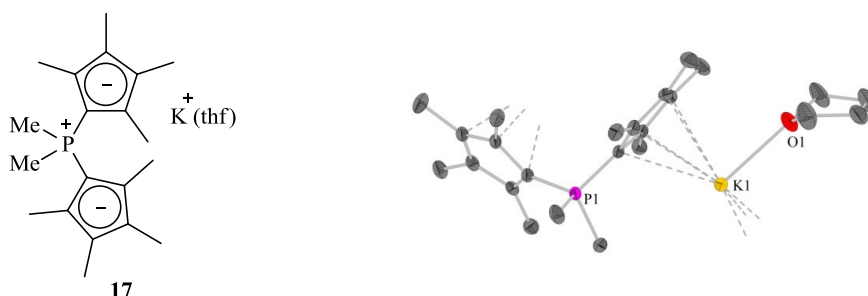
Anionic Phosphorous Ylide Chelate Ligands as Metal Organic Templates for Catalysts and Complexes of the s-, p-, d-, and f-Block Metals

In the present work three promising, chelating phosphorous ylide ligand systems were investigated concerning their coordination behavior towards metals of the s-, p-, d-, and f-block. The resulting complexes were tested in terms of their catalytic potential.

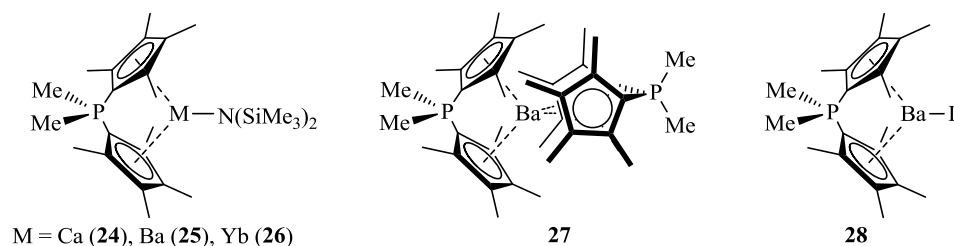
Two synthetic routes were used to synthesize CpPCp-ligands for their prospective application in **phosphorous-bridged *ansa*-metallocenes** (*chapter II*). The Cp moieties were introduced either as a nucleophile in form of MCp or as an electrophile in form of (CpH)Br. Following these routes a number of new diversely substituted cyclopentadienylydene phosphorane ligands $R^1R^2P(Cp^X)(Cp^YH)$ was accessible.



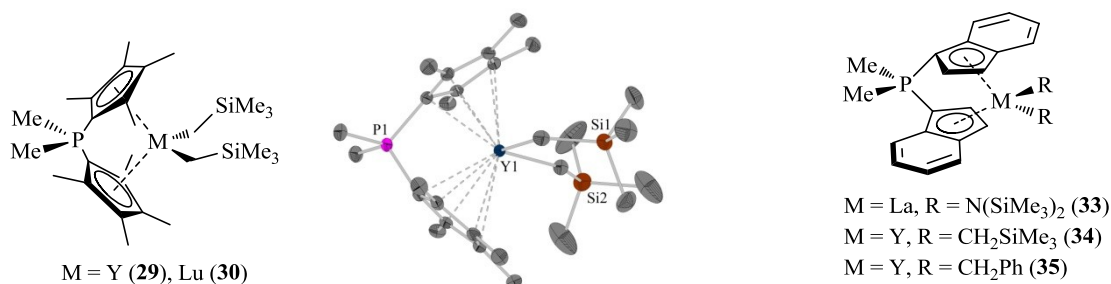
The ligand or its phosphonium salt precursor $[R^1R^2P(Cp^XH)(Cp^YH)]Hal$ (Hal = Br, I) could be converted to the corresponding potassium complexes by treatment with KH. The coordination of two Cp rings of neighboring phosphoniumdiylid ligands to the potassium atom results in polymeric chain structures in the solid state.



Especially the electron rich permethylated ligand **2** proved to be ideally suited for the conversion to *ansa*-metallocene complexes with C_s -symmetry. CpPCp amido complexes **24-26** were selectively obtained by amine elimination from the reaction of ligand **2** with equimolar amounts of divalent metal amide precursors of calcium, barium and ytterbium. In case of the large Ba^{2+} ion also a homoleptic *ansa*-metallocene (**27**) was achieved by employing two equivalents of ligand. Furthermore, the reaction of the phosphonium salt $[Me_2P(Cp^H)_2]I$ with $[BaN(SiMe_3)_2](thf)_2$ yielded the barocene **28**. In all cases, *ansa*-metallocene-like structures are observed.

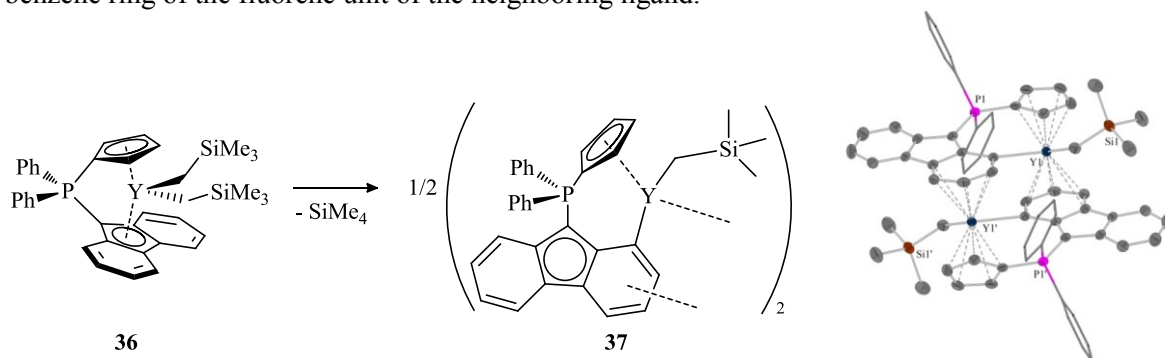


Ansa-metallocenes **29** and **30** were generated by alkane elimination utilizing ligand **2** and rare-earth metal alkyl precursors $[\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($M = \text{Y}, \text{Lu}$). Complex **29** is the first phosphorous-bridged *ansa*-metallocene of a trivalent rare-earth metal to be characterized by single crystal X-ray structure determination.



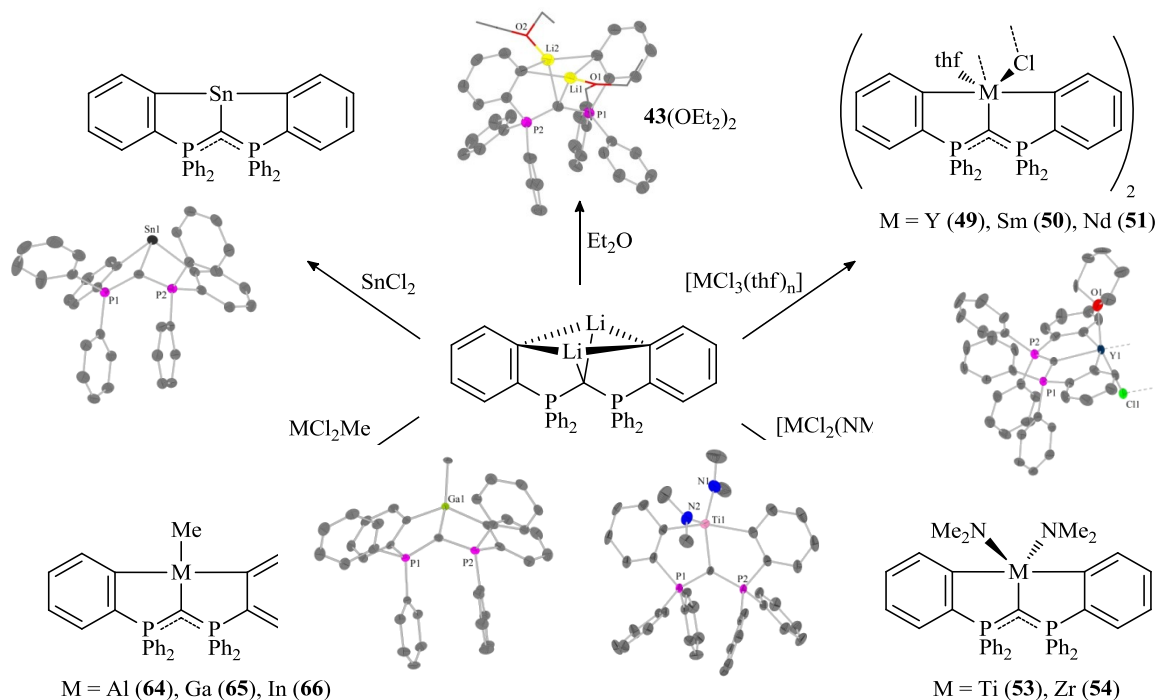
Metalation of the bisindenyl ligand $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (**4**) with the divalent metals barium and ytterbium succeeded by reacting the ligand with the corresponding amido precursors. Complexes of the trivalent rare-earth metals were available by the amine and alkane elimination route. Conversion of ligand **4** with $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ and $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_{3,25}]$ yielded the C_2 -symmetric complexes **33**, **34** and **35**.

In the reaction of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp})(\text{FluH})$ with $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ a second deprotonation of the initially formed C_s -symmetric bisalkyl complex **36** is observed. **37** is selectively formed by elimination of SiMe_4 . The CH activation at a six-membered ring of the fluorene functionality leads to an intramolecular deprotonation. A dimeric species results, in which each yttrium atom shows a σ -bond to the fluorene moiety and a CH_2SiMe_3 group and a η^5/η^6 interaction with a Cp substituent and a fused benzene ring of the fluorene unit of the neighboring ligand.



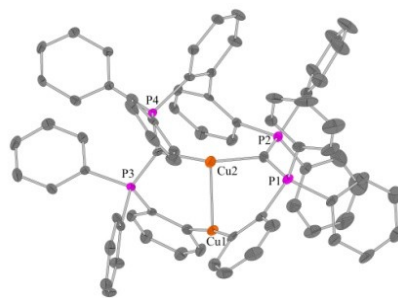
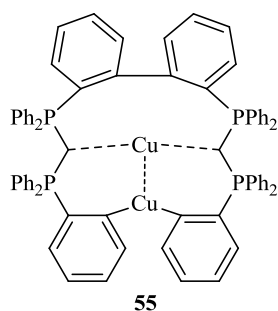
In *Chapter III* the **chemistry of the *ortho*-metalated hexaphenylcarbodiphosphorane** in conjunction with various main group and transition metals was investigated. Two new modifications of the polymorphic hexaphenylcarbodiphosphorane (**42**) were crystallized, among which a linear P-C-P geometry was observed. This is remarkable, because $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ is the only linear carbodiphosphorane described so far.

The reaction of the dilithium complex of hexaphenylcarbodiphosphorane (**43**) – synthesized by the reaction of **42** with two equivalents of $n\text{BuLi}$ – with metal halides proved to be the predestined synthetic route for the preparation of pincer complexes of early transition and main-group metals. Optimal reaction conditions were developed leading to selective transmetalation reactions for most of the tested metal precursors.



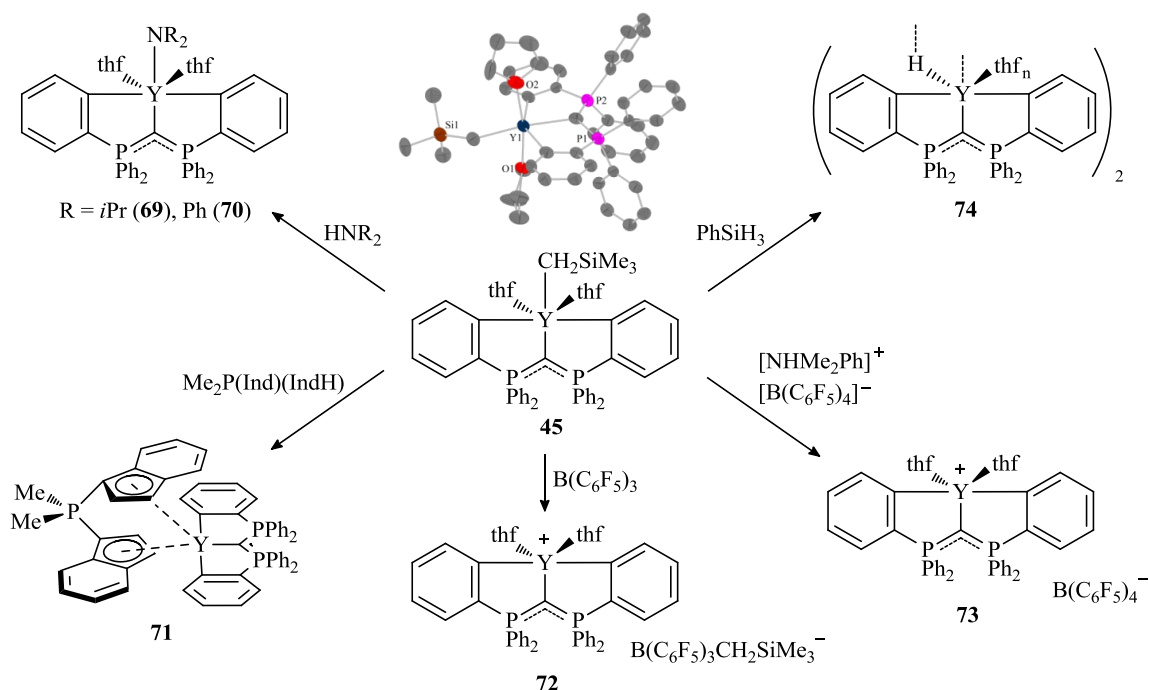
Conversion of **43** with the rare-earth metal trichlorides $[\text{MCl}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$) and the group 4 precursors $[\text{MCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) resulted in dimeric rare-earth metal chlorido (**49-51**) and monomeric group 4 bisamido pincer complexes (**53, 54**). The ligand structure – consisting of the chelating fivemembered-rings and the fused phenyl rings – is nearly planar. The group 13 metal precursors MCl_2Me ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) and SnCl_2 were successfully reacted to the pincer complexes **64-66** and **67**. The distorted tetrahedral coordination of the central metals leads to an open book-like conformation of the ligand.

The coordination chemistry of $\text{Cu}(\text{I})$ was examined by the reaction of two equivalents of CuCl with **43**. However, the molecular structure did not show the anticipated Cu pincer complex, but the product of a subsequent reaction. A plausible mechanism was suggested to explain the formation of the chelate complex **55** under dimerization. An aryl-aryl coupling and thus a redox reaction have to take place. Both Cu -atoms are coordinated approximately linear and exhibit an oxidation state of +1.



Besides salt elimination reactions the alkane elimination route was evaluated with the rare-earth metal precursors $[M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_n]$. The corresponding alkyl pincer complexes $\{ \eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2 \}$ $M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2$ ($M = \text{Sc}$ (**44**), Y (**45**), Lu (**46**)) were obtained under two-fold *ortho*-metalation of hexaphenylcarbodiphosphorane (**42**). The reactions with $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_{3,25}]$ and $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{I}(\text{thf})_3]$ to the benzyl and iodo complex by elimination of toluene were also successful.

The stability and reactivity of the yttrium alkyl species **45** was investigated in the presence of various substrates.



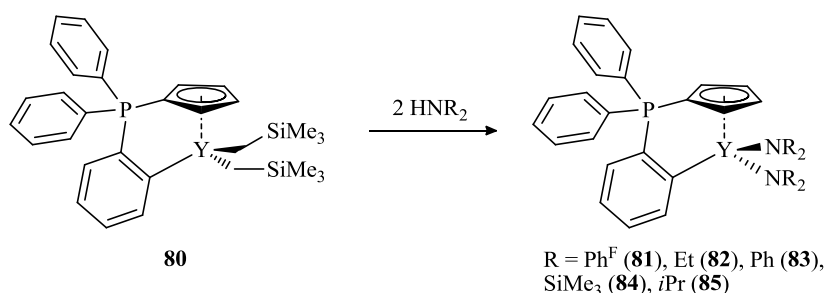
Protolysis by secondary amines and the CH acidic CpPCp ligand resulted in the corresponding amido complexes **69** and **70** and the CpPCp pincer complex **71**. In the reaction with phenylsilane a σ -bond metathesis takes place to yield a dimeric hydrido species (**74**). The reactions of the alkyl complex with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ and $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ led to the formation of the highly reactive cationic species **72** and **73**.

Considering the molecular structures of the synthesized complexes of s-, p-, d- and f-block metals, the nature of the $\text{C}_{\text{ylid}}\text{-M}$ bond was of particular interest, since this is controversially discussed in literature. On the basis of the structural parameters collected in the course of this work and a comparison to relevant literature known compounds the C-M bond has to be regarded as a single bond. This is in accordance to the presence of P-C double bonds stabilized by mesomerism.

Reaction scheme showing the synthesis of compound **79** from compound **75**:

Compound **75** (triphenylphosphine oxide) reacts with 1.) PhLi and 2.) SnCl₂ to form intermediate **78** (a phosphine-stannane adduct). Intermediate **78** is then treated with MeI to yield compound **79** (a phosphonium salt).

The protolysis reactions of yttrium bisalkyl species **80** with secondary amines led to formation of the corresponding yttrium bisamido complexes **81-85**.



xviii

I ALLGEMEINE EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung.....	3
1.1	Katalysatorentwicklung	3
1.2	Darstellung von Organometall-Komplexen d-Elektronen-armer Übergangsmetalle.....	5
2	Allgemeine Zielsetzung	6
3	Literatur.....	7

I ALLGEMEINE EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

1 Allgemeine Einleitung

1.1 Katalysatorentwicklung

Polymermaterialien sind die Werkstoffe der Gegenwart und der Zukunft. Aufgrund ihrer enormen Eigenschaftsvielfalt finden sie in den unterschiedlichsten Bereichen des Alltags Verwendung – angefangen in der Medizin als antibakterielle Implantate, über Wärmeisolierung im Hausbau bis zur einfachen Einkaufstüte. Die Kunststoffproduktion im Jahr 2014 lag weltweit bei 299 Mio. Tonnen.^[1] Aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung und der zunehmenden Industrialisierung Dritter-Welt-Länder ist in Zukunft mit einem weiteren Anstieg der Kunststoffproduktion zu rechnen. Die stetig steigende Nachfrage führt letztlich dazu, dass die Polymere immer schneller und kostengünstiger produziert werden müssen. Gleichzeitig ist in der Herstellung eine hohe Selektivität essentiell, um die geforderten Eigenschaften zu realisieren. Um diese Ziele zu erreichen, gilt es geeignete Katalysatoren für Polymerisationen zu entwickeln bzw. bestehende Katalysatorsysteme zu optimieren.

In den 1930er Jahren wurde das erste Verfahren zur industriellen Polymerisation von Ethen von IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES (ICI) entwickelt. Bei einem Druck von ca. 2000 bar und einer Temperatur von 200 °C wird bis heute Hochdruck-Polyethylen hergestellt. Die dabei ablaufende radikalische Polymerisation wird durch Sauerstoff oder Peroxide katalysiert und liefert verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, *low density polyethylene*).^[2,3]

Wirtschaftliche Bedeutung gewann Polyethylen Anfang der 1950er Jahre mit der Entwicklung von Niederdruckverfahren.^[4] Dabei wird Ethen in Gegenwart von Übergangsmetall-Katalysatoren bei Drücken von 10-30 bar zu linearem, beinahe unverzweigtem Polyethylen umgesetzt.^[5] ZIEGLER *et al.* entwickelten Katalysatoren, bestehend aus Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium als Cokatalysator, die Polyethylen hoher Dichte (HDPE, *high density polyethylene*) lieferten.^[6,7] NATTA fand fast zeitgleich heraus, dass sich Propen mit ZIEGLER-Katalysatoren stereospezifisch polymerisieren lässt. "Für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und der Technologie der Hochpolymeren" erhielten ZIEGLER und NATTA 1963 den Nobelpreis für Chemie.^[8] Über die Jahre wurde der Katalysator weiterentwickelt, der Mechanismus der Katalyse ist jedoch bis heute aufgrund der heterogenen Natur des Systems nicht vollständig aufgeklärt. Es wird davon ausgegangen, dass der COSSEE-ARLMAN-Mechanismus die C-C-Knüpfung in der Olefin-Polymerisation am treffendsten beschreibt.^[9]

Allerdings waren ZIEGLER und NATTA nicht die ersten, die eine Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation von Olefinen realisieren konnten. Bereits 1951 untersuchten HOGAN und BANKS (PHILLIPS PETROLEUM CO.) Katalysatoren auf Chrom-Basis. Sie benutzten einen Präkatalysator bestehend aus Chrom(VI)oxid auf einem Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Trägermaterial.^[10] Bis heute wird mit den sogenannten PHILLIPS-Katalysatoren industriell HDPE hergestellt. Deutlich geringere akademische und industrielle Wertschätzung finden die Forschungsarbeiten von ZELTZ (STANDARD

OIL OF INDIANA, 1950) zu auf aktivierter Kohle geträgerten Nickeloxid-Katalysatoren und später Molybdänoxid auf Aluminium, für die Polymerisation von Ethen und Propen.^[11]

Die heterogene Natur der beschriebenen Katalysatorsysteme hat, neben der Uneinheitlichkeit der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche (*multi-site*-Katalysatoren), die ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten zur Folge hat, den großen Nachteil, dass mechanistische Untersuchungen nur schwer möglich sind. Zwar wurden einige Untersuchungen von BUSICO *et al.* durchgeführt,^[12] umfassende Erkenntnisse konnten jedoch erst mit der Entwicklung homogener Katalysator-Systeme (*single-site*-Katalysatoren) gewonnen werden. Beispielhaft sollen einige der wichtigsten Entwicklungen auf dem Gebiet der homogenen Katalysatoren vorgestellt werden. SINN und KAMINSKY sorgten mit einem durch die Einführung von Cyclopentadienyl-Liganden variierten ZIEGLER-Katalysator (1974) und Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator für ein starkes Interesse am Studium der Metallocene.^[13] 1982 führte BRINTZINGER die Klasse der *ansa*-Metallocene ein, in denen die Cyclopentadienyl-Liganden durch Einführung eines Henkels in eine starre Konformation gezwungen werden, wodurch Kontrolle über die Stereo- und Regiospezifität erreicht wurde.^[14] EWEN gelang es kurze Zeit später, durch die Synthese eines *ansa*-Metallocens mit C_5 -Symmetrie syndiotaktisches Polypropylen herzustellen.^[15] Anfang der 1990er Jahre synthetisierte BERCAW die ersten *Constrained-Geometry*- (CG-) Komplexe, indem er eine Cyclopentadienyl-Einheit eines *ansa*-Metallocens durch einen Stickstoffdonor ersetzte.^[16] OKUDA veröffentlichte im selben Jahr CG-Komplexe mit Titan als Koordinationszentrum.^[17] Großes Interesse an der wirtschaftlichen Nutzung solcher Komplexe hatten die Firmen DOW und EXXON, welche die Entwicklung enorm vorantrieben.^[18,19] Die besonderen Eigenschaften von *ansa*-Komplexen werden in Kapitel II, 1.2 näher beschrieben.

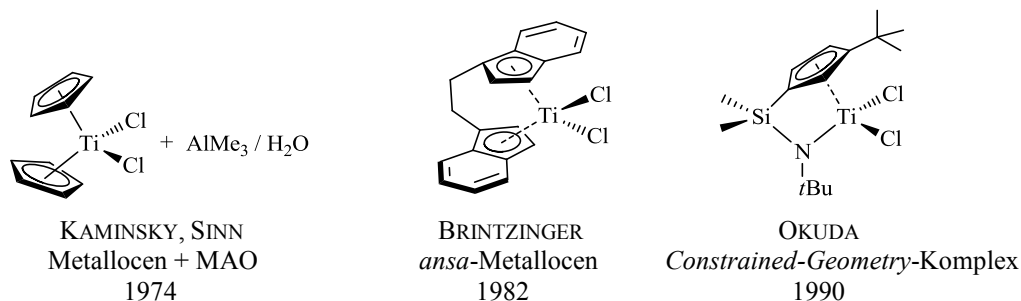


Abbildung 1: Meilensteine homogener Katalysatoren für die Olefinpolymerisation.

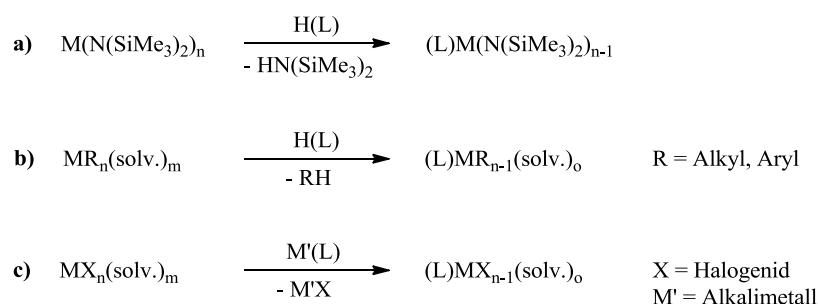
Aufbauend auf den in Abbildung 1 gezeigten Meilensteinen homogener Katalysatoren des 20sten Jahrhunderts wurde und wird an Katalysatorsystemen mit verschiedenen Liganden geforscht, wobei diese neuen Komplexe zusammenfassend als „Post-Metallocene“ bezeichnet werden.^[20] In den letzten Jahren wurden zahlreiche Übersichtsartikel zum historischen Fortschritt von Heterogen-^[21] und Homogenkatalysatoren^[22] publiziert. Vor allem auch anlässlich des 50-jährigen Jubiläums des Nobelpreises in 2013 fassten verschiedene Autoren die Entwicklung der ZIEGLER-NATTA-Katalyse zusammen.^[23]

Noch immer besteht die Herausforderung für Organometall-Chemiker auf dem Gebiet der Katalyse- und Komplexforschung in der Untersuchung der genauen Reaktionsabläufe in Katalysezyklen. Mit diesem Verständnis können Übergangsmetallkatalysatoren durch „*ligand tuning*“ gezielt in Bezug auf Aktivität, Selektivität und Stabilität optimiert werden.

1.2 Darstellung von Organometall-Komplexen d-Elektronen-armer Übergangsmetalle

Für die Darstellung von Organometall-Komplexen früher Übergangsmetalle stehen verschiedene synthetische Zugangswege zur Verfügung. An dieser Stelle sollen die drei gängigen und in der vorliegenden Arbeit angewendeten Syntheserouten vorgestellt werden. Welche Route unter welchen Reaktionsbedingungen zur gewünschten Komplexbildung führt, muss je nach Ligand und Metallatom individuell untersucht werden.

Die verbreitetste Synthesemethode ist die Amineliminierung **a**), bei der homoleptische Disilylamide $M((\text{NSiMe}_3)_2)_n$ mit CH-aziden Liganden reagieren. Disilylamide sind für alle SE- sowie Gruppe 4-Metalle bekannt und gut untersucht. Analog dazu verläuft die Alkaneliminierung **b**), bei der durch Protolyse am Metall-Präkursor $\text{MR}_n(\text{solv.})_m$ Alkan-Moleküle (RH) abgespalten werden. Als Abgangsgruppe dient häufig Tetramethylsilan. Die dritte Methode ist die Salzeliminierung **c**) ausgehend von Metallhalogeniden $\text{MX}_n(\text{solv.})_m$, welche mit metallierten Liganden $\text{M}'\text{X}$ umgesetzt werden ($\text{M}' = \text{Alkalimetall}$). Schema 1 zeigt die einzelnen genannten Syntheserouten.



Schema 1: Etablierte Syntheserouten zur Darstellung von Organometall-Komplexen: a) Amineliminierung, b) Alkaneliminierung, c) Salzeliminierung (M = Metall, L = Ligand).

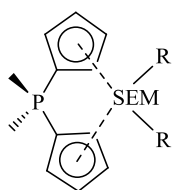
Die thermisch stabilen Disilylamide früher Übergangsmetalle weisen eine hohe Reaktivität und gute Löslichkeit in nicht koordinierenden Lösungsmitteln auf. Der große sterische Anspruch der Amido-Liganden führt zu einer Abschirmung des Metallatoms, sodass i. d. R. monomere Spezies erhalten werden. Die bei der Metallierung nach Route **a**) eliminierten Amine können mit dem Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt werden. Eine Limitierung dieser Reaktionsroute sind die Anforderungen an die Liganden, welche eine ausreichend hohe CH-Azidität bei moderatem sterischen Anspruch aufweisen müssen, da die Disilylamid-Verbindungen durch ihre abschirmenden Silyl-Gruppen nur eine geringe kinetische Basizität aufweisen.

Für Alkaneliminierungen verwendete Alkyl-Präkursoren sind sehr reaktive Verbindungen, welche eine geringe thermodynamische Stabilität aufweisen. Der pK_s -Wert von Alkanen ist deutlich höher als der von Aminen, weshalb nach Route **b**) auch schwach CH-azide Liganden bei milden Reaktionsbedingungen erfolgreich metalliert werden können. Das Nebenprodukt der Reaktion ist flüchtig und dementsprechend einfach abtrennbar.

Die Anwendung der Salzeliminierungs-Route **c**) ist durch die geringe Löslichkeit der Präkursoren MX_n eingeschränkt, weshalb im Regelfall solvatisierte Präkursoren $\text{MX}_n(\text{solv.})_m$ eingesetzt werden. Treibende Kraft der Reaktion ist die Gitterenergie von gebildetem Alkalimetall-halogenid ($\text{M}'\text{X}$). Die Abtrennung des Salzes sowie die mögliche Bildung von At-Komplexen und Oligomeren sind als Nachteile der Route zu berücksichtigen.

2 Allgemeine Zielsetzung

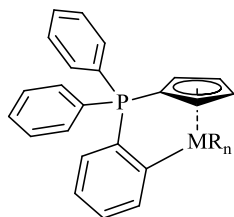
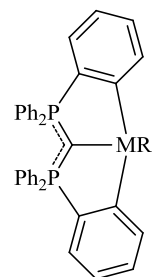
Aufgrund der stetig wachsenden Nachfrage nach Werkstoffen mit immer höheren Materialanforderungen ist die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung und Optimierung von Katalysatorsystemen für Polymerisationsverfahren eine der wichtigsten Disziplinen der Organometallchemie. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten Komplexe dreier vielversprechender Ligandsysteme dargestellt und bezüglich ihrer Koordinationschemie und ihres katalytischen Potentials untersucht werden.



SEM = Sc, Y,
La - Lu

Die Isolobalanalogie zu den etablierten Silylen-verbrückten Gruppe 4 *ansa*-Metallocenen wurde zum Anlass genommen, die **Chemie Phosphor-verbrückter *ansa*-Metallocene** der Seltenerdmetalle (SEM) zu studieren. Vorhandene Syntheserouten sollten evaluiert und optimiert werden, um verschieden substituierte CpPCp-Liganden zugänglich zu machen. Diese sollten in die entsprechenden *ansa*-Metallocene überführt werden. Neben der SEM-Chemie bestand zudem Interesse an der Darstellung von Komplexen der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Überdies sollte die **Chemie des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans**, aufbauend auf Ergebnissen der eigenen Diplomarbeit, weiterentwickelt werden. So sollten in Analogie zu bekannten Phosphor-stabilisierten Pinzetten-Carben-Komplexen mit Imido- und Schwefel-Donoren neue Pinzettenkomplexe der Übergangs- und ausgewählter Hauptgruppenmetalle dargestellt werden. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der strukturellen Charakterisierung der Komplexe zur Aufklärung des Koordinationsmodus und des Charakters der Metall-(P-C-P)-Kohlenstoff-Bindung.



Anknüpfend an Arbeiten von THOMAS aus der eigenen Forschungsgruppe sollte die **Chemie des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids** ausführlicher untersucht werden. Ein Fokus sollte auf der strukturellen Charakterisierung eines Komplexes zur Aufklärung der zu Beginn dieser Arbeit unbekannten Molekülstruktur liegen. Unter anderem wurde daher versucht, das *ortho*-lithiierte RAMIREZ-Ylid durch verschiedene Donoren zu stabilisieren. Zudem sollte das neuartige Ligandsystem auf weitere Metalle übertragen werden.

In Bezug auf eine mögliche Anwendung sollten ausgewählte Komplexe in Reaktivitätsuntersuchungen mit verschiedenen Substraten umgesetzt und hinsichtlich Ligandenaustausch-, Protolyse-, CH-Aktivierungs- und Insertionsreaktionen untersucht werden. Des Weiteren sollten **Versuche zur katalytischen Aktivität** der Verbindungen in der intramolekularen Hydroaminierung sowie der Polymerisation von Isopren, Styrol, Methylmethacrylat und ϵ -Caprolacton durchgeführt werden.

3 Literatur

- ¹ PlasticsEurope, *Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2013 (in Millionen Tonnen)*, <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/> (aufgerufen am 30. Mai 2015).
- ² P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- ³ D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- ⁴ H.L. Hsieh, *Cat. Rev.* **1984**, 26, 631-651.
- ⁵ C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- ⁶ K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp (to Karl Ziegler), *German Patent* 973 626, **1960**.
- ⁷ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
- ⁸ All Nobel Prizes in Chemistry, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/ (aufgerufen am: 01.06.2015).
- ⁹ a) P.J. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80-89; b) E.J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, 3, 89-99; c) E.J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, 3, 99-104.
- ¹⁰ J.P. Hogan and R.L. Banks (to Phillips Petroleum Co.), *U.S. Patents* 2 827 721 und 2 846 425, **1958**.
- ¹¹ A. Zeltz (to Sandard Oil, Indiana), *U.S. Patent* 2 692 257, **1954**.
- ¹² a) V. Busico, P. Corradini, L. Demartino, A. Proto, V. Savino, E. Albizzati, *Macromol. Chem. Phys.* **1985**, 186, 1279-1288; b) V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, R. Debiasio, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 491-498; c) V. Busico, M. Guardasole, A. Margonelli, A.L. Segre, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5226-5227.
- ¹³ a) W. Kaminsky, H.J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 443-456; b) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99-149; c) H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396-399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 390-392.
- ¹⁴ a) F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233-247; b) W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507-508.
- ¹⁵ a) J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355-6364; b) J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255-6256.
- ¹⁶ a) P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867-869; b) P.J. Shapiro, W.D. Cotter, W.P. Schaefer, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623-4640.

- ¹⁷ a) J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651; b) K.E. du Plooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1995**, *14*, 3129-3131; c) F. Amor, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4765-4767; d) F. Amor, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139-146; e) F. Amor, A. Butt, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836-5849.
- ¹⁸ a) J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.-Y. Lai, *Eur. Patent Appl.* EP 416 815-A2, **1990**; b) J.C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 277-284; c) K.W. Swogger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 285-298; d) P.S. Chum, W.J. Kruper, M.J. Guest, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1759-1767.
- ¹⁹ J.A.M. Canich, (Exxon) *U.S. Patent* 5 057 475, **1991**.
- ²⁰ a) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447; b) M. C. Baier, M.A. Zuideveld, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9878-9902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9722-9744.
- ²¹ I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, *Catalysis Today* **2012**, *189*, 2-27.
- ²² S. Park, Y. Han, S.K. Kim, J. Lee, H.K. Kim, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4263-4276.
- ²³ a) J.J. Eisch, *Organometallics* **2012**, *31*, 4917-4932; b) J.P. Claverie, F. Schaper, Gasteditoren, *MRS Bulletin* **2013**, *38*, 213-218.

II CHEMIE PHOSPHOR-VERBRÜCKTER ANSA-METALLOCENE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	13
1.1	Phosphonium-Diylid-Ligandsysteme.....	13
1.2	<i>Ansa</i> -Metallocene	16
1.3	Darstellung von CpPCp-Liganden und Metallierung	19
2	Aufgabenstellung.....	23
3	Diskussion eigener Ergebnisse	24
3.1	Darstellung der CpPCp Liganden und ihrer Vorstufen.....	24
3.1.1	Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$	25
3.1.2	Darstellung von $\text{RMeP}(\text{Ind})(\text{IndH})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, t\text{Bu}$).....	27
3.1.3	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^\text{X})(\text{FluH})$ ($\text{Cp}^\text{X} = \text{Cp}^\text{H}, \text{Cp}^\text{TM}$) und $\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^\text{H})(\text{FluH})$	28
3.1.4	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{FluH})$	32
3.1.5	Versuch der Darstellung sterisch sehr anspruchsvoller CpPCp-Liganden	33
3.2	Darstellung der CpPCp-Kalium-Komplexe	35
3.3	Metallierung von $\text{Me}_2\text{PCp}^\#(\text{Cp}^\#\text{H})$	40
3.4	Metallierung von $\text{Me}_2\text{PInd}(\text{IndH})$	48
3.5	Metallierung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^\text{H})(\text{FluH})$	50
3.6	Metallierung von $\text{Ph}_2\text{PCp}^\text{TM}(\text{FluH})$	54
4	Zusammenfassung.....	56
5	Experimenteller Teil	60
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	60
5.2	Analytische und spektroskopische Methoden.....	60
5.2.1	Kernresonanzspektroskopie	60
5.2.2	Infrarotspektroskopie	61
5.2.3	Massenspektrometrie	61
5.2.4	Elementaranalyse	61
5.2.5	Kristallstrukturanalyse	62

5.3	Ausgangsverbindungen.....	62
5.4	Darstellung der CpPCp-Liganden und ihrer Vorstufen	63
5.4.1	Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ (2)	63
5.4.2	Darstellung von $[\text{Me}_2\text{P}(\text{IndH})_2]\text{I}$ (3)	64
5.4.3	Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (4).....	64
5.4.4	Darstellung von $[\text{MePhP}(\text{IndH})_2]\text{I}$ (5)	65
5.4.5	Darstellung von $\text{MePhP}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (6).....	66
5.4.6	Darstellung von $[\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{IndH})_2]\text{I}$ (7)	66
5.4.7	Darstellung von $\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (8)	67
5.4.8	Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})(\text{FluH})]\text{Br}$ (9).....	68
5.4.9	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (10)	68
5.4.10	Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}}\text{H})(\text{FluH})]\text{Br}$ (11).....	69
5.4.11	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})$ (12)	70
5.4.12	Darstellung von $[\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})(\text{FluH})]\text{I}$ (13)	71
5.4.13	Darstellung von $\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (14)	71
5.4.14	Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{IndH})(\text{FluH})]\text{Br}$ (15)	72
5.4.15	Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{FluH})$ (16).....	73
5.5	Darstellung der CpPCp-Kalium-Komplexe	73
5.5.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Kalium-Komplexe	73
5.5.2	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{K}(\text{thf})]$ (17)	74
5.5.3	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{K}(\text{thf})]$ (18).....	74
5.5.4	Darstellung von $[\{\text{MePhP}(\text{Ind})_2\}\text{K}(\text{thf})]$ (19).....	75
5.5.5	Darstellung von $[\{\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{K}(\text{thf})_2]$ (20)	75
5.5.6	Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{Flu})\}\text{K}(\text{thf})]$ (21)	76
5.5.7	Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{Flu})\}\text{K}(\text{thf})]$ (22)	76
5.6	Metallierung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ (2)	77
5.6.1	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Li}(\text{thf})]$ (23)	77
5.6.2	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (M = Ca (24), Ba (25), Yb (26)).....	77
5.6.3	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}_2\text{Ba}]$ (27)	79
5.6.4	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{BaI}]$ (28)	80
5.6.5	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (M = Y (29), Lu (30))	80
5.7	Metallierung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (4).....	82

5.7.1	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{Na}(\text{thf})]$	82
5.7.2	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (M = Ba (31), Yb (32))	82
5.7.3	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (33).....	83
5.7.4	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (M = Y (34), Lu).....	84
5.7.5	Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (35).....	85
5.8	Metallierung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (10).....	86
5.8.1	Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{C}_{13}\text{H}_7)\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (37)	86
5.9	Metallierung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})$ (12).....	87
5.9.1	Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{Flu})\}\text{Li}(\text{solv.})]$ (38)	87
5.9.2	Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{Flu})\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (39).....	88
5.9.3	Versuch der Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{Flu})\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$	89
5.9.4	Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (M = Y (40), La (41)).....	89
6	Literatur	91

II CHEMIE PHOSPHOR-VERBRÜCKTER ANSA-METALLOCENE

1 Einleitung

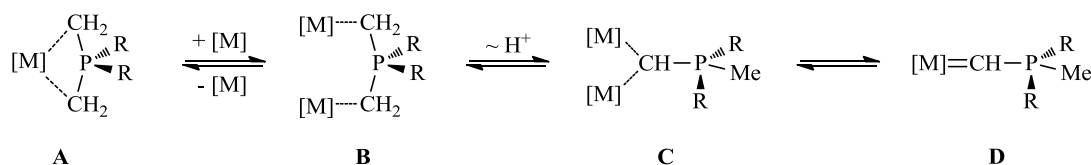
1.1 Phosphonium-Diylid-Ligandsysteme

Die Koordinationschemie der Phosphor-Ylide gehört zu den am besten untersuchten Gebieten der Organometallchemie.^[1] Insbesondere Phosphonium-Diylide haben eine lange Tradition als monoanionische Liganden. Komplexe dieses vielseitigen Ligandsystems existieren mit den Metallen des gesamten Periodensystems. Tabelle 1 gibt einen Überblick über mögliche Diylid-Ligandsysteme. Ein Großteil der gezeigten Verbindungen wurde bereits realisiert und soll im Folgenden diskutiert werden. Dabei wurde nicht in allen Fällen die Diylid-Form beschrieben, jedoch werden in diesem Überblick z. T. auch Verbindungen thematisiert, die nach Deprotonierung ein Bis-P-Ylid bilden sollten. Die Verbindungsklasse der Phosphor-verbrückten *ansa*-Metallocene (hellgrau unterlegt) ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und wird im Laufe der Einleitung bzw. – bei neuen Systemen – im Diskussionsteil besprochen.

Tabelle 1: Übersicht monoanionischer Phosphonium-Diylid-Ligandsysteme $[R_2P(X)(Y)]^-$.

$\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}$	CH₂	CHR	Cp	Ind	Flu
CH₂	$R_2P(CH_2)_2^{[2]}$	$R_2P(CHR)(CH_2)$	$R_2P(Cp)(CH_2)^{[3]}$	$R_2P(Ind)(CH_2)^{[4]}$	$R_2P(Flu)(CH_2)^{[5]}$
CHR		$R_2P(CHR)_2^{[6]}$	$R_2P(Cp)(CHR)$	$R_2P(Ind)(CHR)^{[7]}$	$R_2P(Flu)(CHR)$
Cp			$R_2P(Cp)_2^{[8-11]}$	$R_2P(Ind)(Cp)$	$R_2P(Flu)(Cp)^{[12]}$
Ind				$R_2P(Ind)_2^{[12]}$	$R_2P(Flu)(Ind)$
Flu					$R_2P(Flu)_2^{[13]}$

Das nicht stabilisierte, diylidische Ligandsystem $[R_2P(CH_2)_2]^-$ wurde in einer Vielzahl von Komplexen verschiedener Metalle des gesamten PSEs untersucht.^[14] Im Allgemeinen können verschiedene Koordinationsmodi realisiert werden (s. Schema 1).



Schema 1: Verschiedene Koordinationsmodi in Komplexen mit $[R_2P(CH_2)_2]^-$ -Ligandsystem.^[2b,15]

So kann der zu diskutierende Ligandtyp neben der chelatisierenden Koordination (**A**) auch als Brückenligand fungieren (**B**). Infolge eines Protonentransfers sind zudem verbrückende oder terminale Yliden-Koordinationsmodi möglich (**C** bzw. **D**). Das erste strukturell charakterisierte Phosphonium-

diylid $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ liegt in der Form **B** als Paar von Dimeren vor.^[2a] Dabei wird jedes Lithiumatom von zwei verbrückenden Liganden sowie zwei Dioxan-Molekülen koordiniert; es resultiert ein Achtring. Ein 1,4-Dioxan-Molekül fungiert als Brückenligand, der zwei der Achtringe verbindet. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1 dargestellt.

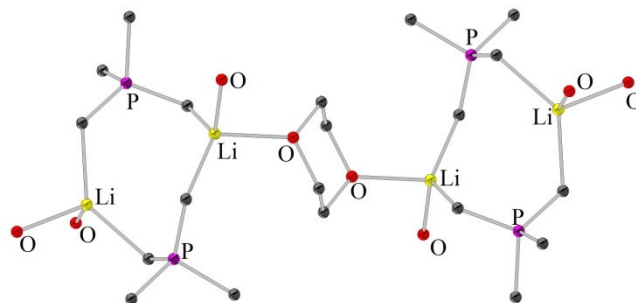


Abbildung 1: Molekülstruktur von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3]_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$. Zur besseren Übersicht sind lediglich die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe und – mit Ausnahme des verbrückenden Dioxans – nur die koordinierenden Sauerstoffatome der Dioxan-Moleküle dargestellt.^[2a]

Abbildung 2 zeigt SEM-Komplexe des Typs $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{LnCp}^*]_n$.^[2b] Dabei wurden mit den kleinen Seltenerdmetallen Sc, Y, Yb und Lu Verbindungen des Typs **A** realisiert. Der entsprechende Dy-Komplex bildet hingegen ein Dimer mit zwei verbrückenden und zwei chelatisierenden Diylid-Liganden. Der nur wenig größere Ionenradius des Dy führt in diesem Fall bereits zu einer thermodynamischen Bevorzugung der dimeren Spezies mit chelatisierenden und verbrückenden Diylid-Liganden.

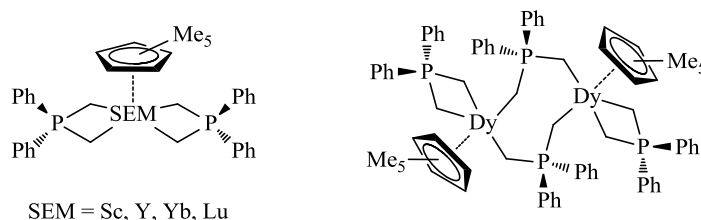
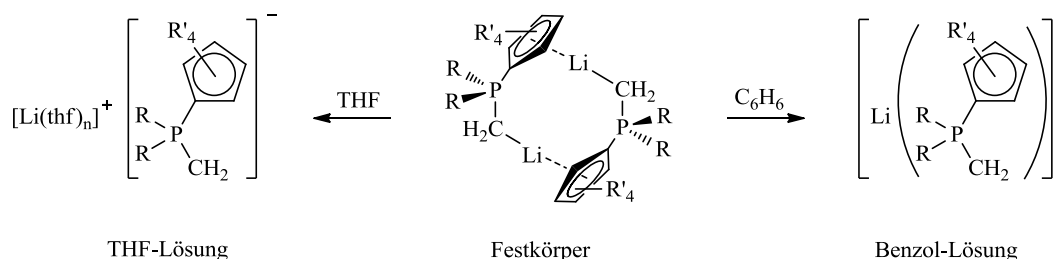


Abbildung 2: Komplexe des Typs $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{SEMCP}^*]_n$.^[2b]

Während Komplexe des unsymmetrischen $[\text{R}_2\text{P}(\text{CHR})(\text{CH}_2)]^-$ -Ligandsystems bislang nicht beschrieben wurden, sind einige Verbindungen der Diylid-Klasse $\text{R}_2\text{P}(\text{CHR})_2$ bekannt. Dabei sind überwiegend Komplexe später Übergangsmetalle mit Ester-Funktionalitäten als Rest R dargestellt worden.^[14] In einer Veröffentlichung von HARDER wird ein Barium-Komplex vorgestellt.^[6] Die strukturelle Charakterisierung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}-p\text{-Tol})_2\}_2\text{Ba}]$ zeigt zwei orthogonal zueinander stehende chelatisierende Diylid-Liganden. Zusätzlich findet eine Wechselwirkung des Bariumatoms mit den Toluoyl-Gruppen statt.

Die Koordinationschemie der Phosphonium-Cyclopentadienylide $\text{R}_2\text{P}=\text{Cp}(\text{CH}_2)$ und $\text{R}_2\text{P}=\text{Cp}(\text{CHR})$ wurde wiederum in deutlich mehr Verbindungen untersucht und in einem Übersichtsartikel von BAIRD zusammengefasst.^[3c] Aufgrund der durch die Chelatisierung hervorgerufenen Struktur werden die Komplexe auch als *Constrained-Geometry*-Komplexe bezeichnet. Liganden für die Umsetzungen zu entsprechenden Diyliden sind schon seit den 70er Jahren bekannt (z. B. $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{Cp}^{\text{H}}$).^[3a] Auch in der eigenen Arbeitsgruppe wurde intensiv auf diesem Gebiet geforscht. So untersuchte LICHTENBERG

Lithium-Phosphonium-Diylide $\text{Li}[\text{CH}_2\text{-PR}_2\text{-Cp}^X]$ bezüglich ihrer Koordinationschemie (s. Schema 2).^[3d] Die Festkörperstruktur zeigt die Bildung von Dimeren, in denen die Lithiumatome durch zwei Ligand-Einheiten verbrückt sind. In Lösung werden monomere Spezies beobachtet, wobei das Koordinationsverhalten Lösungsmittel-abhängig ist. In THF-Lösung bilden sich Solvens-separierte Ionenpaare, während in Benzol Kontaktionenpaare erhalten werden.



Schema 2: Koordinationsverhalten von $\text{Li}[\text{CH}_2\text{-PR}_2\text{-Cp}^X]$.^[3d]

Ebenfalls in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER entwickelte SCHRÖDER monomere Zirkonium-Komplexe des Typs $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{-PR}_2\text{-Cp}^X)\text{R}'_3]$.^[3e] Durch weitere Deprotonierung der CH_2 -Einheit gelang ihm zudem die Darstellung von Alkyliden- und Alkylidin-Komplexen (s. Abbildung 3).

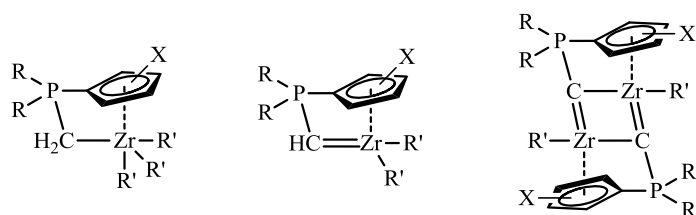
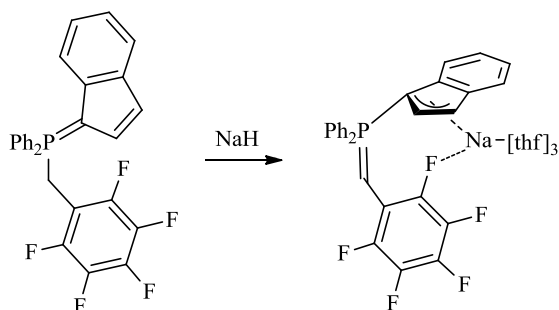


Abbildung 3: Cyclopentadienyl-Phosphonioalkyl, -alkyliden und -alkylidin *Constrained-Geometry*-Komplexe.^[3e]

Die mit den Cp-substituierten Liganden verwandten, Indenyl- und Fluorenyl-substituierten Systeme wurden vereinzelt untersucht. So ist mit $\text{Ph}_2\text{MeP=Ind}$ lediglich ein Ligand von BAIRD beschrieben, der nach der Deprotonierung der Methylgruppe in die Klasse der $\text{R}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{CH}_2)$ -Diylid-Systeme eingeordnet werden kann.^[4a] Bisher wurde dieser nur als neutrales Indenylidenphosphoran in $\text{Cr}(0)$ - und $\text{Ru}(\text{II})$ -Komplexen eingesetzt.^[4b] Aus der Familie der $\text{R}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{CHR})$ -Ligandensysteme ist $\text{Ph}_2(\text{CH}_2\text{R})\text{P=Ind}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$) von RUFANOV dargestellt worden.^[7]



Schema 3: Darstellung von $[\{\text{Ph}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5)\text{P-Ind}\}\text{Na}(\text{thf})_3]$.^[7]

Die Metallierung von $\text{Ph}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5)\text{P=Ind}$ mit NaH führt zu dem in Schema 3 gezeigten Natrium-Komplex, in dem eine η^3 -Koordinations des Indenylsubstituenten beobachtet wird. Weiterhin

koordinieren drei Moleküle THF an das Natriumatom und es wird eine Na-F-Wechselwirkung postuliert.

Die Fluorenyl-substituierten Systeme $R_2P(Flu)(CH_2)$ und $R_2P(Flu)(CHR)$ wurden bisher lediglich in einer Veröffentlichung aus der eigenen Arbeitsgruppe durch SCHRÖDER beschrieben. Dieser optimierte die von WITTIG^[16] beschriebene Synthese von $Me_3P=Flu$.^[5] Die Lithiierung des Liganden liefert die dimere Spezies $[(Et_2O)Li\{CH_2-PMe_2-Flu\}]_2$ mit verbrückenden Diylid-Liganden (s. Abbildung 4, links). Die zweifache Deprotonierung führt zum Dilithium-Phosphonium-Triylid $[(Et_2O)Li_2\{(CH_2)_2-PMe-Flu\}]_2$ (s. Abbildung 4, rechts).

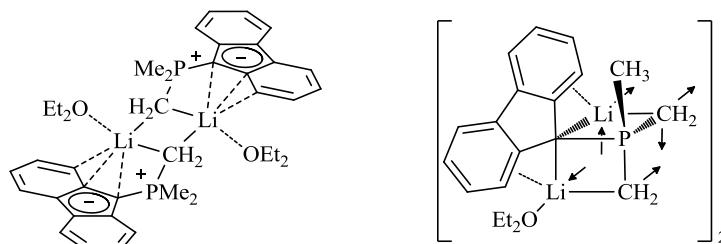


Abbildung 4: Molekülstruktur des einfach- und zweifach-deprotonierten $Me_3P=Flu$.^[5]

Die Darstellung Phosphonium-verbrückter CpPCp- und FluPFlu-Liganden sowie deren Metallierung werden in Kapitel 1.3 beschrieben. Verbindungen des Typs $R_2P(Ind)(Cp)$ und $R_2P(Flu)(Ind)$ waren zum Beginn der Forschungsarbeiten noch nicht bekannt. Während das Flu/Ind-substituierte Ligandengerüst relativ einfach aufgebaut werden kann (s. Abschnitt 3: Diskussion eigener Ergebnisse), gestaltet sich die Darstellung des Cp/Ind-Systems schwierig. Neben DIELS-ALDER-Reaktionen können oxidative Dimerisierungen Probleme bereiten.^[17] Die Ligandsysteme $R_2P(Ind)_2$ und $R_2P(Flu)(Cp)$ wurden erstmals von RUFANOV zugänglich gemacht.^[12] Die Ergebnisse wurden jedoch noch nicht publiziert. Einige Informationen zu den Verbindungen liegen in Form persönlicher Mitteilungen vor. Diese werden im Rahmen der Diskussion der vorliegenden Arbeit aufgegriffen.

1.2 Ansa-Metallocene

Verbrückte Sandwich-Komplexe werden als *ansa*-Metallocene (*ansa*: griechisch „Henkel“) bezeichnet und finden in der Polymerisationskatalyse aufgrund ihrer hohen Selektivität Anwendung. Ihre Aktivität und Stereoselektivität kann durch Modifikation des Ligandenregimes gesteuert werden. Dabei sind sowohl Substitutionen am Ringsystem (Cp^X , Ind, Flu) als auch an der Verbrückungsgruppe möglich, die die katalytischen Eigenschaften des Metallocens erheblich beeinflussen. Im Folgenden soll auf die Funktion der Brücke sowie deren Einfluss auf die Komplexeigenschaften und die Auswirkungen in katalytischen Reaktionen eingegangen werden.

Ansa-Verbrückungen verhindern die freie Rotation der Ringe und fixieren somit die Symmetrie der Metallocene. Zudem erhöhen sie die Elektrophilie und damit die Reaktivität am Metallzentrum und erleichtern durch eine „*bent-sandwich*“-Geometrie den Zugang von Reaktanden zum Metallzentrum. Die Vielfalt an möglichen *ansa*-Gruppen ist groß. Zu Beginn der Entwicklung neuer Katalysatoren konzentrierte sich die Forschung auf Methylen-, Ethylen- oder Silylengruppen. Die ersten und wohl bekanntesten *ansa*-Metallocene sind das von BRINTZINGER und KAMINSKY entwickelte, Ethylen-verbrückte $[\{H_4C_2(Ind)_2\}ZrCl_2]$ ^[18] (**D**) und das von EWEN hergestellte, Methylen-verbrückte

$[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{Flu})\}\text{ZrCl}_2]$ (**E**).^[19] Diese beiden prominenten Präkatalysatoren sowie eine Auswahl weiterer, bisher realisierter Typen von Verbrückungen in *ansa*-Metallocenen sind in Abbildung 5 gezeigt.

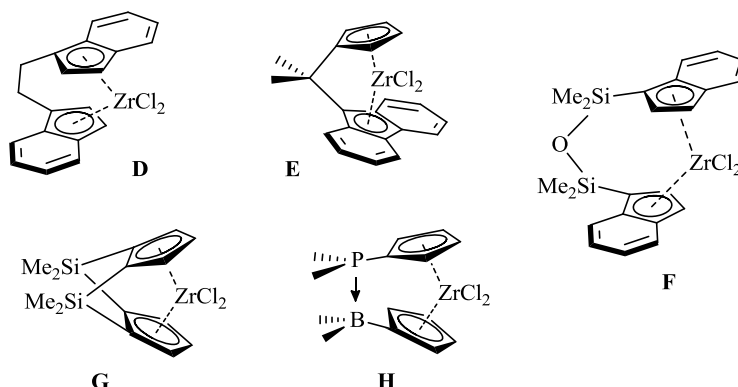


Abbildung 5: Typen von Verbrückungen in *ansa*-Metallocenen.

Neben der großen Anzahl beschriebener Alkyl- und Silyl-Verbrückungen sind auch verschiedene heteroatomare Gruppen (Bor, Germanium, Phosphor, Zinn, Arsen, Schwefel, Siloxan)^[20] als *ansa*-Funktion untersucht worden – Komplex **F** stellt einen Vertreter mit Siloxan-Brücke dar.^[21] Neben den Einfach- sind zudem Mehrfach-Verbrückungen und Verbrückungen durch reversible LEWIS-Säure-Base-Addukte bekannt. So wurde beispielsweise der zweifach Me_2Si -verbrückte Komplex **G** von BERCAW entwickelt.^[22] STARZEWSKI berichtete über das Metallozen **H**, in dem je ein Phosphor(III)- und ein Bor-substituierter Cp-Ring zur Ausbildung eines reversiblen LEWIS-Säure-Base-Paares führt, wodurch die Ringrotation ebenfalls verhindert wird.^[23] Eine umfassende Übersicht über die strukturellen Möglichkeiten in der *ansa*-Metallozen-Chemie sowie die Einflüsse der Struktur der Komplexe bei der Polymerisation von Olefinen geben mehrere Übersichtsartikel.^[20,24-26]

Für das Design der *ansa*-Metallozen-Katalysatoren steht, wie oben beschrieben, eine Vielzahl von *ansa*-Gruppen zur Verfügung. Diese haben großen Einfluss auf die Reaktivkonformation der Katalysatoren, welche wiederum die katalytische Aktivität und Selektivität des *ansa*-Metallozens bestimmt. Entscheidend ist der Reaktionsraum um das Metallzentrum. Für eine hohe katalytische Aktivität ist ein großer $\text{M}-\text{Cp}_{\text{zentr.}}$ -Abstand ($\text{Cp}_{\text{zentr.}}$ = Abstand zwischen Metallatom und dem Zentrum des η^5 -gebundenen Cp-Ringes), ein großer dihedraler Winkel α zwischen den π -Liganden und ein kleiner $\text{Cp}_{\text{zentr.}}-\text{M}-\text{Cp}_{\text{zentr.}}$ -Winkel (γ) erforderlich. Sind diese Bedingungen erfüllt, ist das katalytisch aktive Metallzentrum für Monomere gut zugänglich. In Abbildung 6 sind die relevanten Parameter eines *ansa*-Metallozens schematisch dargestellt.

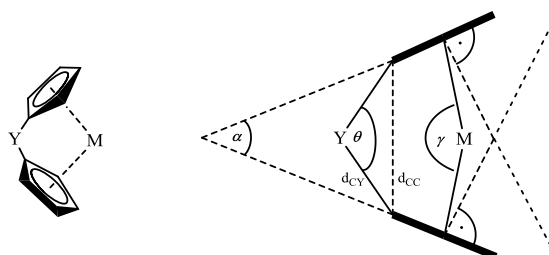


Abbildung 6: Geometrische Parameter zur Beschreibung von *ansa*-Metallocenen: *ansa*-Gruppe Y, Verkipfungswinkel α , Abstand der Cp-Ringe d_{CC} , Abstand zwischen Y und Cp-Ring d_{CY} ; Winkel γ verdeutlicht, wie weit das Metallzentrum aus der Ligandensphäre herausragt.

Wie sich der Einfluss bestimmter *ansa*-Gruppen auf die Geometrie des Metallocens äußert, zeigt Tabelle 2 für berechnete *ansa*-Metallocene des Typs $[\{Y(Cp^H)(Flu)\}ZrCl_2]$ ($Y = \textit{ansa}$ -Gruppe).^[27] Zu erkennen ist, dass Phosphan- und Silangruppen in der *ansa*-Position aufgrund des ähnlichen kovalenten Radius (110 pm und 117 pm)^[28] eine ähnliche Koordinationssphäre um das Metallzentrum verursachen. Kohlenstoff dagegen hat einen deutlich kleineren kovalenten Radius von 77 pm und führt in der Brückenposition zu einer Annäherung der Cp-Ringe (vgl. d_{CC}) und einer stärkeren Verschiebung des Metallatoms aus der Ligandsphäre (vgl. γ).

Tabelle 2: Vergleich der geometrischen Parameter in berechneten *ansa*-Metallocenen vom Typ $[\{Y(Cp^H)(Flu)\}ZrCl_2]$ in Abhängigkeit von der *ansa*-Gruppe Y.^[27]

Y	d_{CY} / ppm	θ (°)	d_{CC} / ppm	γ (°)
CH ₂	154	99.3	234	121.5
SiH ₂	187	94.3	273	129.4
PH	186	87.7	256	127.2
PPh	186	87.8	257	127.4

Die Chemie Phosphor(III)-verbrückter Metallocene wurde bereits ausgiebig untersucht und kann in einem Übersichtsartikel von BOURISSOU verfolgt werden.^[29] Es konnte gezeigt werden, dass PhP-verbrückte *ansa*-Zirconocene in Gegenwart des Cokatalysators MAO eine hohe Stereospezifität in der Polymerisation von Propen aufweisen. Präkatalysatoren des Typs $[\{PhP(Cp^H)(Flu)\}ZrCl_2]$ erzeugen, verglichen mit Alkyl-verbrückten Metallocenen, PP mit ähnlichem Molekulargewicht sowie ähnlicher Stereospezifität und übertreffen darin das Me₂Si-verbrückte Analogon.^[27] P-Verbrückungen erlauben zudem eine deutlich größere Vielfalt an Substitutionen, da sowohl P(III) als auch P(V)-Verbrückungen realisiert werden können. Die Verbindungsklasse der Phosphor(V)-verbrückten *ansa*-Metallocene soll in Kapitel 1.3 vorgestellt werden.

In den letzten zwei Jahrzehnten haben Organo-SEM-Komplexe, besonders in der Polymerisationskatalyse, stark an Bedeutung gewonnen. YASUDA publizierte eine Reihe von Me₂Si-verbrückten *ansa*-SE-Metallocenen, die u. a. hohe Aktivitäten in der linearen Polymerisation von PE (bei hohem Molekulargewicht und geringen Polydispersitäten) sowie in der Block-Copolymerisation polarer und unpolarer Monomere zeigten.^[30] Seitdem wurden *ansa*-SE-Metallocene erfolgreich in der Katalyse verschiedener Polymerisationsreaktionen (z.B. isoselektive Styrol-Polymerisation, stereoselektive Isopren-Polymerisation und stereoselektive Isopren-Styrol-Copolymerisation) verwendet.^[31] Abbildung 7 zeigt ausgewählte divalente und trivalente verbrückte Organo-SEM-Katalysatoren.

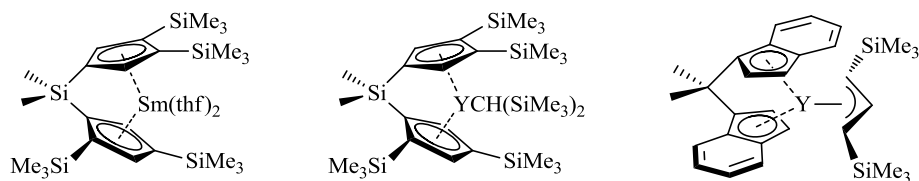
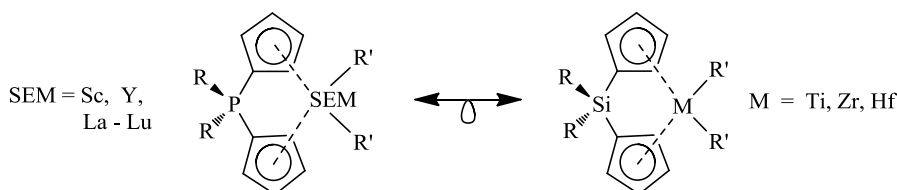


Abbildung 7: Divalente und trivalente verbrückte Organo-SEM-Polymerisations-Katalysatoren.^[30,31]

In einem Übersichtsartikel von HOU wird die Entwicklung der Organo-SEM-Polymerisationskatalyse zusammengefasst.^[32]

Die Entwicklung immer effektiverer Katalysatoren für die Polymerisationskatalyse ist von bedeutendem wirtschaftlichen Interesse. Heteroatomar-verbrückte Metallocene können bei der Entwicklung neuartiger Katalysatoren eine wichtige Rolle spielen. Zwar dominieren Metallocene der Gruppe 4-Metalle, doch konnte Yasuda bereits 1992 die Vorteile von SEM-Metallocenen in der Katalyse zeigen – beispielsweise in der syndioselektiven Polymerisation von monodispersen PMMA.^[33] Da zwischen den etablierten R_2Si -verbrückten *ansa*-Metallocenen der Gruppe 4 und R_2P -verbrückten Metallocenen der Gruppe 3 und der Lanthanoide eine isolobale Verwandtschaft besteht (s. Schema 4), können für beide Verbindungsklassen ähnliche sterische und elektronische Eigenschaften und somit eine vergleichbar gute katalytische Eignung vermutet werden.

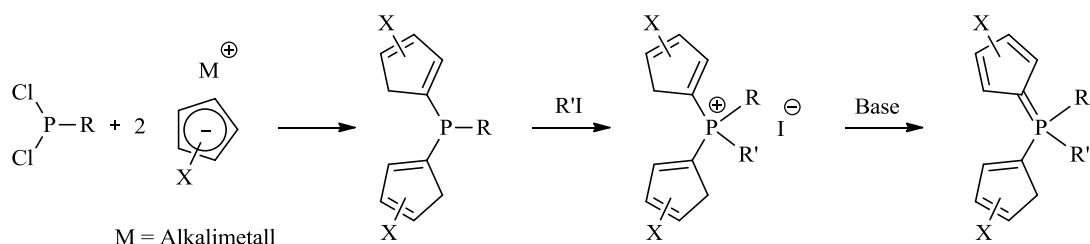


Schema 4: Isolobalanalogie zwischen Phosphor-verbrückten *ansa*-Metallocenen der SEM und den etablierten Silicium-verbrückten *ansa*-Metallocenen der Gruppe 4.

1.3 Darstellung von CpPCp-Liganden und Metallierung

Während *ansa*-Metallocene mit verschiedensten Brückenatomen entwickelt und intensiv untersucht wurden, sind Komplexe mit Phosphoran-Brücke und die entsprechenden Liganden nur vereinzelt in der Literatur anzutreffen. Erwähnung finden lediglich einige Phosphonium-verbrückte Ferrocene, deren Analytik jedoch – auch aufgrund mangelnder Möglichkeiten in den 60er und 70er Jahren – nicht vollständig ist.^[34] In einer Veröffentlichung von 1982 wird von der Darstellung des Komplexes $[\{ \text{MePhP}(\text{Cp}^H)_2 \} \text{Fe}] \text{I}$ berichtet, der jedoch instabil ist und dessen Charakterisierung sich auf ein ^{31}P -NMR-Spektrum und die Detektion des Dubletts der Methylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum beschränkt.^[35] Erst 1999 konnte der Komplex durch Ersatz des Iodids durch das weniger nukleophile Methyltriflat-Anion isoliert und vollständig charakterisiert werden.^[8] Zudem sei angemerkt, dass Phosphoran-Komplexe publiziert wurden, in denen zunächst dargestellte Phosphin-Komplexe mit Chalkogeniden oxidiert wurden.^[28]

1998 war es die Gruppe um BRINTZINGER, die erstmals ausführlich von Phosphonium-verbrückten Metallocenen der Alkali- und Erdalkalimetalle berichtete.^[9] Die Darstellung der Liganden erfolgte dabei über die in Schema 5 gezeigte Syntheseroute. Diese Route toleriert, wie sich später herausstellte, verschieden substituierte Ausgangsphosphine, zahlreiche Cp-Synthons sowie unterschiedliche Alkylierungsmittel. Dabei wird zunächst der Phosphinligand $\text{RP}(\text{Cp}^X\text{H})_2$ durch Zugabe von RPCl_2 zu zwei Äquivalenten $\text{M}(\text{Cp}^X\text{H})$ (M = Alkalimetall) unter Salzeliminierung erhalten. Die Alkylierung mit einem Überschuss Alkylierungsmittel führt zur Bildung des Phosphoniumsalzes, welches durch Dehydrohalogenierung mit z. B. KH oder $n\text{BuLi}$ in die entsprechenden Ylide überführt wird.



Schema 5: Von BRINTZINGER etablierte Syntheseroute zur Darstellung von CpPCp-Liganden des Typs $RR'P(Cp^X)(Cp^{XH})$.^[9]

Im konkreten Fall realisierte BRINTZINGER Komplexe mit den Phosphoniumdiyliden $[R_2P(2\text{-Me-4-}i\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2]^-$ ($R = \text{Me}, n\text{Bu}$). Dabei wählte er das unsymmetrische Cp-Synthion $\text{Me-3-}i\text{Bu-C}_5\text{H}_3\text{-Li}^+$, um die Stereochemie der Phosphoniumsalze und *ansa*-Metallocene zu untersuchen. In allen Fällen wurden C_2 -symmetrische Komplexe des Racemats erhalten. Die Metallierungen erfolgten ausgehend von den Phosphoniumiodiden mit zwei Äquivalenten Metallbase oder durch Umsetzung des Ylid-Liganden mit einem Äquivalent Metallbase. Neben Lithium- und Kalium-Komplexen, auf die später im Diskussionsteil genauer eingegangen wird, konnten mit $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ verschiedene Komplexotypen unter Amineliminierung realisiert werden (s. Abbildung 8). Bei der äquimolaren Reaktion des Methyl-substituierten Liganden mit dem Ba-Amid-Präkursoren wurde CpPCp-Komplex **I** erhalten, während bei einer 2:1-Stöchiometrie die homoleptische Verbindung **J** resultierte. Bei der 1:1 Umsetzung des ebenfalls dargestellten Phosphoniumsalzes $[R_2P(2\text{-Me-4-}i\text{Bu-C}_5\text{H}_3)_2]\text{BPh}_4$ mit $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ bildete sich das kationische Barocene **K**.

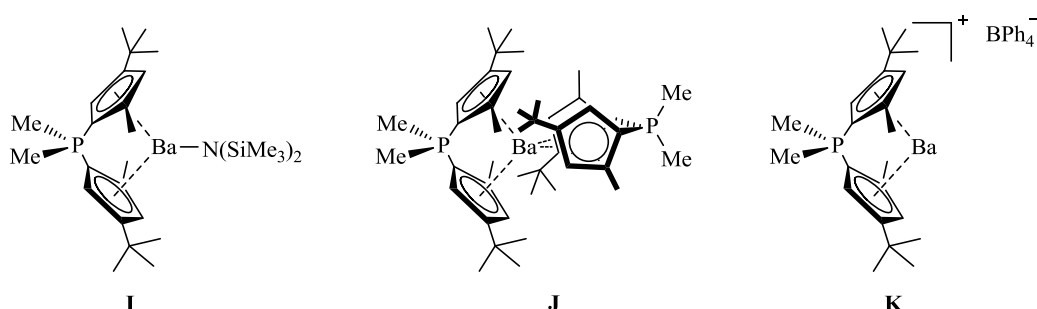
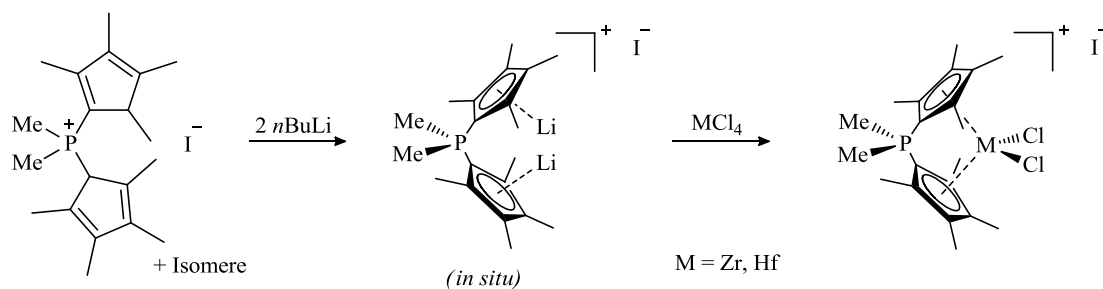


Abbildung 8: Von BRINTZINGER beschriebene Barocene.^[9]

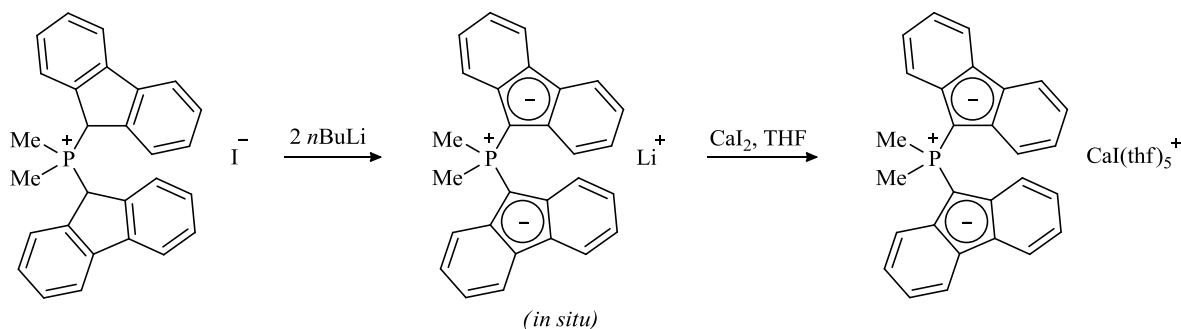
Zudem finden in der Veröffentlichung auch Versuche zur Komplexierung des Y und Zr Erwähnung.^[9] Während jedoch für die Bildung eines *ansa*-Metallocens des Zr – dargestellt durch Umsetzung des lithiierten Liganden mit ZrCl_4 über die Salzeliminierungsroute – zumindest Hinweise in den NMR-Spektren gefunden werden konnten, verliefen die Transmetallierungsversuche des Li-Komplexes auf Y (in Form von $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{3.5}]$) erfolglos. Die Probleme bei der Synthese werden auf repulsive Wechselwirkungen des Phosphonium-Brückenatoms mit dem hoch geladenen Y^{3+} -Ion zurückgeführt.

Die Chemie Phosphor-verbrückter *ansa*-Metallocene wurde in der Folgezeit von den Gruppen um PARKIN und HANUSA aufgegriffen. So publizierte PARKIN Zr- und Hf-Komplexe des Phosphonium-Diylids $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2]^-$.^[10] Bei der Darstellung des Liganden wurde nach Schema 5 vorgegangen. Allerdings wurde die Isolierung des neutralen Ylid-Liganden nicht angestrebt. Die Metallierungen erfolgten ausgehend vom Phosphoniumsalz-Vorläufer. Dessen Reaktion mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ lieferte das Dilithiumsalz $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Li}_2]\text{I}$, das *in situ* mit MCl_4 unter Salzeliminierung zu den entsprechenden kationischen *ansa*-Zirkonocenen und -Hafnocenen umgesetzt wurde.

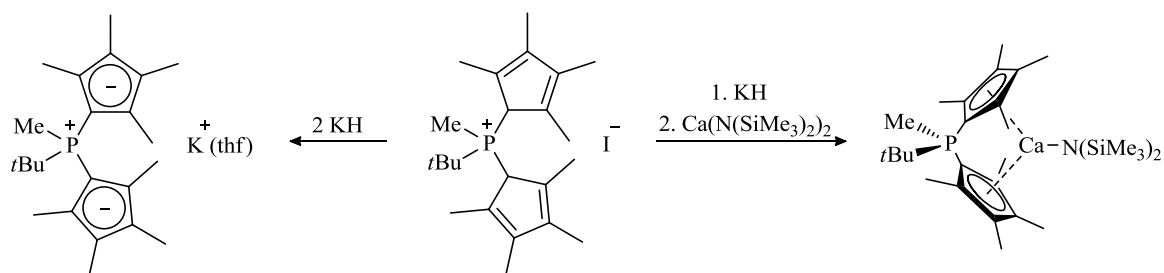

 Schema 6: Darstellung von kationischen *ansa*-Zirkonocenen und -Hafnocenen nach PARKIN.^[10]

Mit der strukturellen Charakterisierung des kationischen *ansa*-Zirkonocens wurde die Reihe strukturell verwandter Zirkonocene $[\{\text{R}_2\text{E}(\text{Cp}^X)_2\}\text{ZrCl}_2]$ (mit $\text{E} = \text{C, Si, Ge}$) und $[\{\text{R}_2\text{B}(\text{Cp}^X)_2\}\text{ZrCl}_2]^+$ komplettiert.

Die Gruppe um HANUSA stellte 2000 das Fluorenyl-substituierte Ligandsystem $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Flu})_2]^+$ vor, welches ebenfalls nach der in Schema 5 gezeigten Route realisiert werden konnte.^[13] Obwohl auch die Darstellung des neutralen, ylidischen Liganden beschrieben wird, wurde der Phosphoniumsalz-Vorläufer in Metallierungen umgesetzt. Die sukzessive Reaktion mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ und CaI_2 resultierte in der salzartigen Verbindung $[\text{Ca}(\text{thf})_5][\text{Me}_2\text{P}(\text{Flu})_2]$ (s. Schema 7). Die Molekülstruktur bestätigt das erste Beispiel eines nicht koordinierenden, freien Phosphoniumdiylid-Anions. Das Ca-Atom wird von einem Iodid-Ion und fünf THF-Molekülen koordiniert. Eine ionische Verbindung konnte auch in einer einstufigen Reaktion durch Umsetzung des Phosphoniumsalzes mit $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ erhalten werden.


 Schema 7: Darstellung des ersten nicht-koordinierenden Phosphoniumdiylids durch HANUSA.^[13]

Eine weitere Veröffentlichung von HANUSA beschreibt s-Block-Metall-Komplexe des Phosphonium-Diylids $[\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^\#)_2]^+$.^[11] Wie die strukturelle Ähnlichkeit zu den Diyliden $[\text{R}_2\text{P}(2\text{-Me-4-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2]^+$ und $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2]^+$ vermuten lässt, erfolgte die Ligandsynthese erneut nach Schema 5. In Analogie zur Darstellung oben bereits beschriebener *ansa*-Metalloce setze HANUSA das Phosphoniumsalz $[\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^\#\text{H})_2]\text{I}$ mit zwei Äquivalenten KH zum Kalium-Komplex um, der im Festkörper eine polymere Kettenstruktur zeigt. Bei der Reaktion mit einem Äquivalent KH resultierte das Ylid $\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$, welches nicht isoliert wurde, sondern direkt mit dem Ca-Amid-Präkursor $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ zum entsprechenden CpPCp -Ca-Amido-Komplex reagierte. Dieser zeigt die erwartete *ansa*-Metalloce-Struktur.

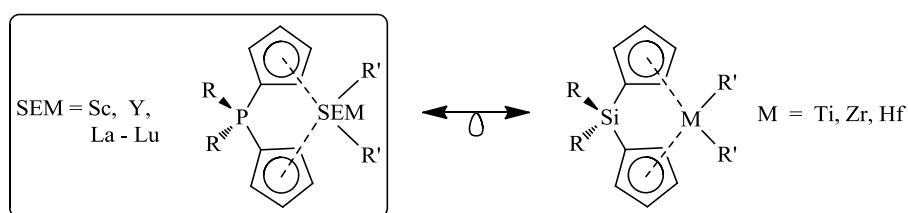


Schema 8: Darstellung eines Kalium- und eines Calcium-Komplexes ausgehend von $[\text{Me}(\text{tBu})\text{P}(\text{Cp}^{\#}\text{H})_2]\text{I}$ nach HANUSA.^[11]

Die einzigen Phosphor-verbrückten *ansa*-Metallocene der Seltenerdmetalle wurden von RUFANOV beschrieben und bislang einzig in Form eines Posters vorgestellt.^[12] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Forschungstätigkeiten auf diesem Gebiet fortgeführt. Die zu Beginn der eigenen Doktorarbeit vorliegenden experimentellen Ergebnisse werden in den jeweiligen Kapiteln des Diskussionsteils vorgestellt.

2 Aufgabenstellung

Die Isolobalanalogie zwischen den etablierten Silylen-verbrückten Gruppe 4 *ansa*-Metallocenen und Phosphonium-verbrückten *ansa*-Metallocenen der Seltenerdmetalle wurde als Motivation für die Untersuchung der Chemie letztgenannter Spezies herangezogen. Bei der Darstellung der CpPCp-Liganden können verschiedene Syntheserouten verfolgt werden, die es erlauben, unterschiedliche Substituenten am Phosphoratom einzuführen. Somit ist eine Vielzahl an Liganden mit variablen sterischen und elektronischen Eigenschaften zugänglich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten vorhandene Syntheserouten evaluiert und optimiert werden, um verschieden substituierte CpPCp-Liganden darzustellen. Diese sollten in die entsprechenden *ansa*-Metallocene überführt werden.



In der Literatur sind erst wenige Vertreter monoanionischer Bis(cyclopentadienyliden)-Phosphonium-Liganden sowie deren Li-, K-, Ca-, Ba-, Zr- und Hf-Komplexe beschrieben. Allerdings sind noch keine Seltenerdmetall-Verbindungen mit diesem Ligandsystem veröffentlicht worden.

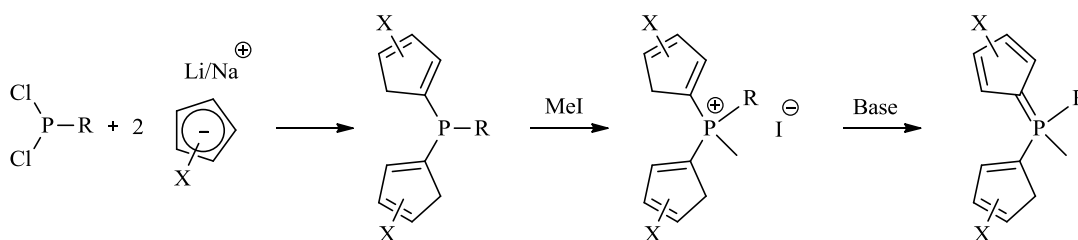
Anknüpfend an erste vielversprechende Ergebnisse des ehemaligen Postdoktoranden der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER, K. RUFANOV, sollten die für die Darstellung von Seltenerdmetallkomplexen bewährten Syntheserouten der Alkan- und Amineliminierung sowie der Transmetallierung untersucht werden. Ein besonderer Fokus lag auf der Aufklärung einer ersten Molekülstruktur der Komplexe und der Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Substituenten des Liganden auf die Koordination dieser *ansa*-Metallocene.

Neben der SEM(III)-Chemie bestand zudem Interesse an der Darstellung von Komplexen weiterer elektronenarmer Metalle. Da bereits einige Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexe mit CpPCp-Liganden in der Literatur beschrieben wurden, sollten die entsprechenden Präkursoren ebenfalls mit den synthetisierten Liganden umgesetzt werden.

3 Diskussion eigener Ergebnisse

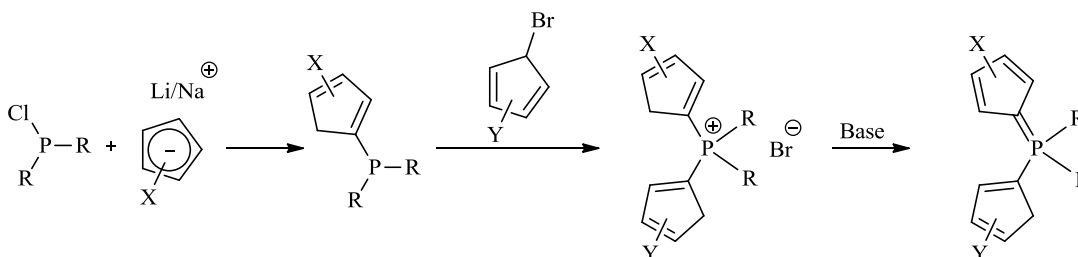
3.1 Darstellung der CpPCp-Liganden und ihrer Vorstufen

Die Darstellung der CpPCp-Liganden erfolgte nach den in Schema 9 und Schema 10 gezeigten Routen. Route A, die bereits 1998 von BRINTZINGER etabliert wurde,^[9] geht von dihalogenierten Phosphinen $\text{R}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})\text{P}(\text{Cl})_2$ aus ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$), die zunächst mit zwei Äquivalenten eines Cp-Synthons $\text{Li}/\text{Na}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})$ als Nukleophil in einer Substitutionsreaktion unter Salzeliminierung zum entsprechenden Phosphin $\text{R}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})_2\text{P}$ umgesetzt werden. Es folgt die Quaternisierung mit Methyl-iodid zum Phosphoniumsalz $[\text{MeRP}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})_2]\text{I}$. Die Dehydrohalogenierung mit metallorganischen Standardbasen, wie $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ führt zur Bildung des neutralen Liganden $\text{MeRP}(\text{Cp}^{\text{X}})(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})$.



Schema 9: Darstellung von CpPCp-Liganden (Route A).

Nach Route B, nach der RUFANOV $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ darstellte (s. Schema 14),^[12] werden monohalogenierte Phosphine $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) zunächst mit einem Äquivalent eines Cp-Synthons $\text{Li}/\text{Na}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})$ als Nukleophil zum entsprechenden Phosphin $\text{R}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})$ umgesetzt. Die Quaternisierung erfolgt mit einem Cp-Synthon $(\text{Cp}^{\text{Y}}\text{H})\text{Br}$, welches in diesem Fall als Elektrophil fungiert. Abschließend wird $[\text{R}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})(\text{Cp}^{\text{Y}}\text{H})]\text{I}$ mit einem Äquivalent Base zu $\text{R}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{X}})(\text{Cp}^{\text{Y}}\text{H})$ dehydrohalogeniert.



Schema 10: Darstellung von CpPCp-Liganden (Route B).

Der Reaktionsfortschritt kann jeweils mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Für beide Routen sind die halogenierten Phosphine über GRIGNARD-Reaktionen gut zugänglich. Die Phosphine $\text{RP}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})_2$ bzw. $\text{R}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})$ bedürfen keiner Aufarbeitung und werden nach der Abtrennung von Lithiumchlorid weiter umgesetzt. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels fallen die Phosphoniumsalze im Zuge der Alkylierung aus. Eine Aufreinigung erfolgt erst, wenn nötig, auf der Stufe des neutralen CpPCp-Liganden durch Waschen und/oder Umkristallisation.

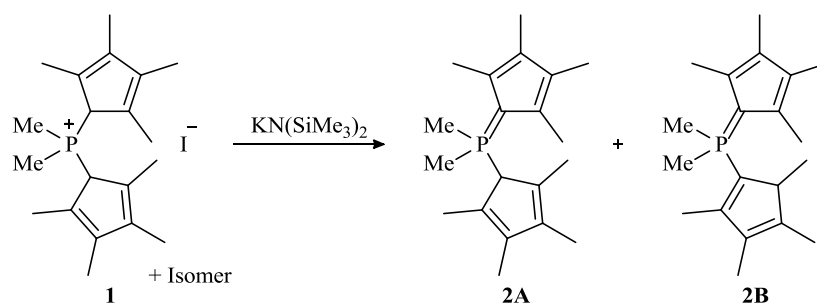
Route A ist prädestiniert für die Darstellung von CpPCp-Liganden mit zwei identischen Cp-Derivaten. So erfolgt die Synthese der bislang in der Literatur beschriebenen CpPCp-Liganden (s. Kapitel 1.3) ausschließlich nach dieser Route. Theoretisch ist auch die Einführung verschiedener Cp-Synthons durch sukzessive Zugabe eines Äquivalents $\text{Li/Na}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})$ und eines Äquivalents $\text{Li/Na}(\text{Cp}^{\text{Z}}\text{H})$ zu RPCl_2 möglich, allerdings werden hier oftmals Gemische verschieden substituierter Phosphine erhalten. Der Grund liegt in der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Substitutionsreaktion. Die Herausforderung besteht also darin, die Reaktionsbedingungen so zu gestalten, dass zunächst gebildetes $\text{RP}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})\text{Cl}$ nicht mit in Lösung befindlichem $\text{Li/Na}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})$ weiterreagiert.

Für die Darstellung von CpPCp-Liganden mit verschiedenen Cp-Derivaten bietet sich Route B an. Dabei wird das erste Cp-Synthon als Nukleophil $\text{Li/Na}(\text{Cp}^{\text{X}}\text{H})$ und das zweite als Elektrophil $(\text{Cp}^{\text{Y}}\text{H})\text{Br}$ eingeführt. Route B wurde bislang, wie oben erwähnt, lediglich für einen Liganden $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH}))$ erfolgreich angewendet und konnte, im Rahmen der vorliegenden Arbeit, für die Darstellung weiterer Vertreter der Klasse der CpPCp-Liganden etabliert werden. Ein Nachteil liegt, anders als bei den in dieser Chemie etablierten, metallierten Cp-Synthons, im synthetischen Aufwand für den Zugang zu Brom-substituierten Cp-Derivaten. Während 9-Bromfluoren kommerziell erhältlich ist, bedarf es bei der Darstellung von 1-Brominden ausgehend von Inden einer mehrstufigen organischen Synthese.^[36] 5-Bromcyclopentadien wird durch Umsetzung von Thalliumcyclopentadienid mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff erhalten.^[37] Die Verbindung ist jedoch aufgrund ihrer hohen Reaktivität schwer handhabbar und unterliegt bereits bei Raumtemperatur einer DIELS-ALDER-Reaktion. Unattraktiv ist auch die Darstellung des gegenüber DIELS-ALDER-Reaktionen nicht anfälligen 5-Brom-Tetramethylcyclopentadiens, bei dessen Synthese Lithium-Tetramethylcyclopentadienid mit Bromcyan versetzt wird.^[38]

Trotz der genannten präparativen Schwierigkeiten, die zu dem Entschluss führten, auf Cyclopentadienyl-Elektrophile zu verzichten, ist über die Routen A und B eine Vielzahl verschiedener CpPCp-Liganden zugänglich, deren Synthese im Folgenden beschrieben wird.

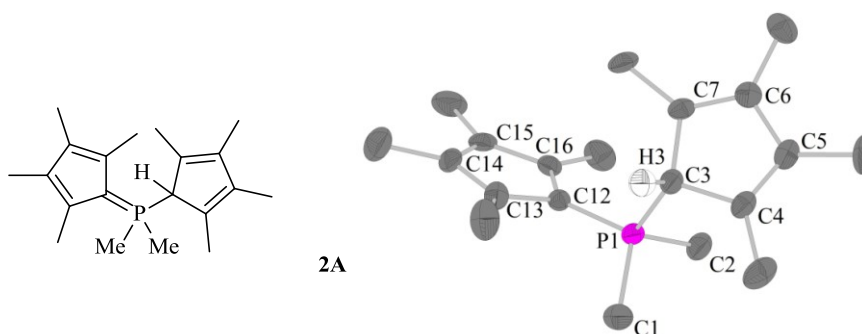
3.1.1 Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^{\#})(\text{Cp}^{\#}\text{H})$

Wie bereits in der Einleitung erwähnt (s. Kapitel 1.3), stellte PARKIN CpPCp-Komplexe des Zirkoniums und Hafniums mit dem monoanionischen Bis(tetramethylcyclopentadienyl)-Liganden $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^{\#})_2]^-$ dar.^[10] Dabei wurde das Phosphoniumsalz $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^{\#}\text{H})_2]\text{I}$ (**1**) mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ zu $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^{\#})_2\}\text{Li}_2]\text{I}$ umgesetzt und dieses *in situ* mit den entsprechenden Gruppe 4-Halogenidpräkursoren transmetalliert. Die Synthese des neutralen CpPCp-Liganden wurde bislang nicht beschrieben. Da dessen Darstellung für die Metallierung in Alkan- und Amineliminierungen notwendig ist, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit – in Zusammenarbeit mit GUSCHLBAUER – eine entsprechende Syntheseroute, ausgehend von dem literaturbekannten Edukt **1**, entwickelt.^[39] Dabei erfolgt die Dehydrohalogenierung von **1** mit einem Äquivalent $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF oder Toluol bei Raumtemperatur (s. Schema 11). Nach der Abtrennung von ausgefallenem Kaliumiodid und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Neutralligand $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^{\#})(\text{Cp}^{\#}\text{H})$ (**2**) als gelber Feststoff in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten.

Schema 11: Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ (**2**).

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **2** in C_6D_6 zeigt das Vorliegen von zwei Produkten. So werden im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Singulets bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = -11.0$ ppm und 1.2 ppm im Verhältnis 1:2 detektiert. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums, welches erwartungsgemäß ebenfalls die Bildung von zwei Verbindungen zeigt und dessen Signale mithilfe von 2D-NMR-Methoden zugeordnet wurden, konnten die Isomere **2A** und **2B** identifiziert werden. Dabei stellt **2A** das Hauptisomer dar, dessen Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{P}} = 1.2$ ppm erscheint. Die Isomere können durch einen Protonen-Shift – genauer gesagt eine [1,5]-prototrope Umlagerung – ineinander überführt werden. Überraschenderweise liegt Isomer **2B** in einem geringeren Anteil vor, obwohl es, aufgrund der Möglichkeit einer Wechselwirkung des Phosphor(V)atoms mit dem π -Elektronensystem des 1,3-Diens in Form einer negativen Hyperkonjugation, das thermodynamisch stabilere Produkt darstellen sollte.* Da es für die weiteren Umsetzungen unerheblich war, wurden keine Versuche unternommen, das aus der kinetisch kontrollierten Reaktion entstandene Isomer **2A** durch Erhitzen oder längere Reaktionszeiten in Isomer **2B** zu überführen.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Hexan-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei unterscheidbaren Ligandeneinheiten, 0.5 fehlgeordneten Molekülen THF sowie 0.5 Molekülen Hexan pro asymmetrischer Einheit ($Z = 1$). Die Unterschiede in den Strukturparametern der Ligandeneinheiten sind vernachlässigbar, sodass eine Einheit repräsentativ diskutiert wird. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 9 und Tabelle 3 dargestellt.

Abbildung 9: Molekülstruktur von **2A**.

Die Analyse der Strukturparameter zeigt die Molekülstruktur von Isomer **2A**. Das Phosphor- sowie das Kohlenstoffatom C3 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die P-C-Einfach- und -Doppel-

* LICHTENBERG untersuchte die Chemie Cp-substituierter Phosphine. Das Isomerisierungsverhalten ist mit dem der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Phosphoniumsalze und CpPcP-Liganden vergleichbar.^[40]

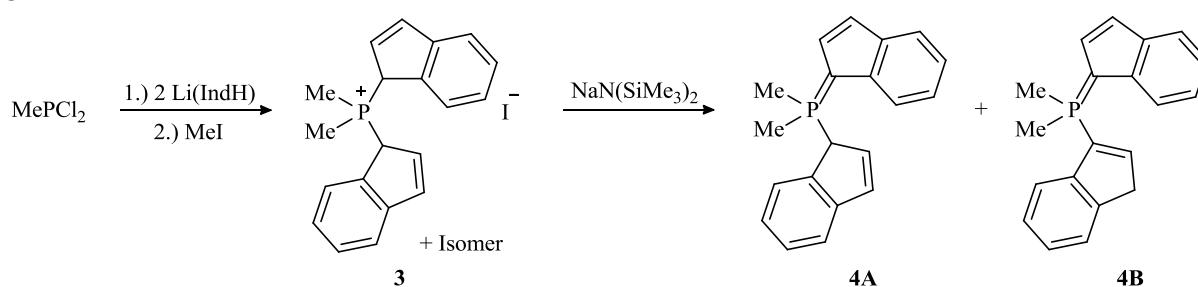
Bindung zu den Cp[#]-Substituenten können anhand der P-C-Bindungslängen eindeutig lokalisiert werden. Ein Vergleich mit Ph₃P=CH₂ ($d(\text{P-C}_{\text{ph}}) = 1.823(5) \text{ \AA}$, $d(\text{P=C}) = 1.659(8) \text{ \AA}$)^[41] bestätigt die C3-P1-Bindung ($1.840(4) \text{ \AA}$) als Einfachbindung, während die C12-P1-Bindung ($1.722(4) \text{ \AA}$) zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung eingeordnet werden kann. Erwartungsgemäß weist diese Gruppe ylenischen und ylidischen Charakter auf. Die Daten des Cp-Gerüsts der P=C₅Me₄-Einheit gleichen weitestgehend denen der entsprechenden P=C₅H₄-Einheit des RAMIREZ-Ylids (Ph₃P=Cp^H).^[42] Der Vergleich mit dem einzigen bisher publizierten, strukturell charakterisierten, neutralen CpPCp-Liganden Me₂P(Flu)(FluH) zeigt ebenfalls Analogien.^[13] Beispielsweise stimmen die Methyl-Phosphor- ($1.801(4) \text{ \AA}$ und $1.800(6) \text{ \AA}$ in **2A** vs. $1.798(2) \text{ \AA}$ und $1.795(2) \text{ \AA}$ in Me₂P(Flu)(FluH)) sowie die P-C_{Cp}-Bindungslängen ($1.722(4) \text{ \AA}$ und $1.840(4) \text{ \AA}$ in **2A** vs. $1.724(2) \text{ \AA}$ und $1.847(2) \text{ \AA}$ in Me₂P(Flu)(FluH)) sehr gut überein.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2A**.

C1-P1	1.801(4)	C5-C6	1.468(6)
C2-P1	1.800(6)	C6-C7	1.338(8)
C12-P1	1.722(4)	C3-C7	1.512(5)
C3-P1	1.840(4)	C1-P1-C2	105.3(2)
C12-C13	1.432(7)	C1-P1-C3	106.3(2)
C13-C14	1.384(6)	C1-P1-C12	111.4(2)
C14-C15	1.415(6)	C2-P1-C3	105.8(2)
C15-C16	1.388(8)	C2-P1-C12	113.4(2)
C12-C16	1.431(4)	C3-P1-C12	114.1(2)
C3-C4	1.517(7)	H3-C3-P1	110.1
C4-C5	1.338(8)	P1-C12-Cp _{pzentr.}	174.1(3)

3.1.2 Darstellung von RMeP(Ind)(IndH) (R = Me, Ph, *t*Bu)

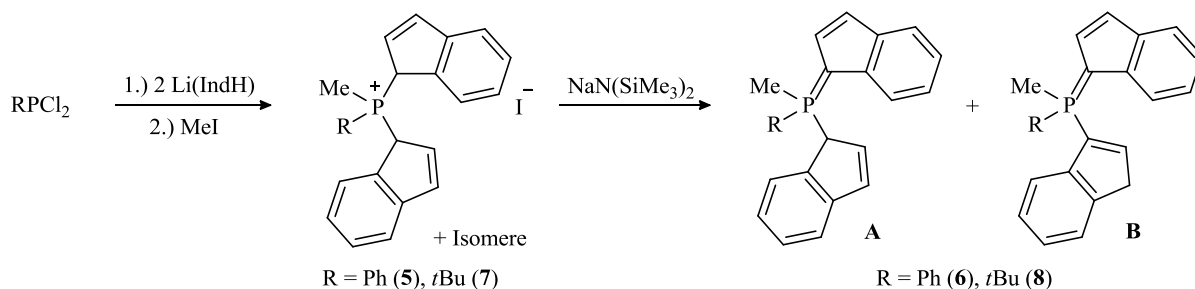
Die Darstellung des Bisindenyl-substituierten Liganden **4** erfolgte nach einer Vorschrift von RUFANOV gemäß Route A in einer Gesamtausbeute von 64% über zwei Stufen.^[12]

Schema 12: Darstellung von Me₂P(Ind)(IndH) (**4**) nach RUFANOV.^[12]

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den von RUFANOV angegebenen Werten überein. Für Phosphoniumsalz **3** sowie Neutralligand **4** werden jeweils zwei Isomere beobachtet. Auch hier stellt, wie für Ligand **2** beschrieben, das aus thermodynamischer Sicht benachteiligte Produkt (Isomer **4A**) mit ³¹P-NMR-spektroskopisch detektierten 60% das Hauptprodukt dar.

Weitere Liganden des Bisindenyl-Typs sollten durch Substitution des Ausgangsphosphins nach Route A dargestellt werden. Durch die Einführung von Phenyl- und *tert*-Butyl-Substituenten am Phosphoratom wird der sterische Anspruch des Liganden erhöht und die elektronische Situation

innerhalb des Liganden beeinflusst. Gleichzeitig wird die Symmetrie erniedrigt. Die hier nur als Intermediat auftretenden, nicht isolierten Phosphine $\text{RP}(\text{IndH})_2$ wurden bereits in der Literatur beschrieben.^[27,43]



Schema 13: Darstellung von $\text{MeRP}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (R = Ph (**6**), *t*Bu (**8**)).

Die beiden Liganden konnten in guten Gesamtausbeuten (**6**: 65%, **8**: 79%) über zwei Stufen erhalten werden. Da jeweils auf der Stufe der Phosphoniumsalze sowie bei den Neutralliganden Tautomere erhalten werden und Signalüberlagerungen auftreten, ist die Zuordnung aller Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum nicht möglich. Jedoch kann das Verhältnis der im ^{31}P -NMR-Spektrum detektierten Signale anhand der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum wiedererkannt werden. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten der Bisindenyl-Liganden **4**, **6** und **8** sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: ^{31}P -NMR-Spektren der Bisindenyl-Liganden (C_6D_6 , 25 °C).

	δ_{P} / ppm (^{31}P -NMR-spektroskopisch detektierter Anteil)	
	allylisches Isomer A	vinylisches Isomer B
$\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (4)	3.2 (60%)	-11.0 (40%)
$\text{MePhP}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (6)	6.9 (29%)	-5.3 (71%)
$\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (8)	27.9 (50%)	10.0 (50%)

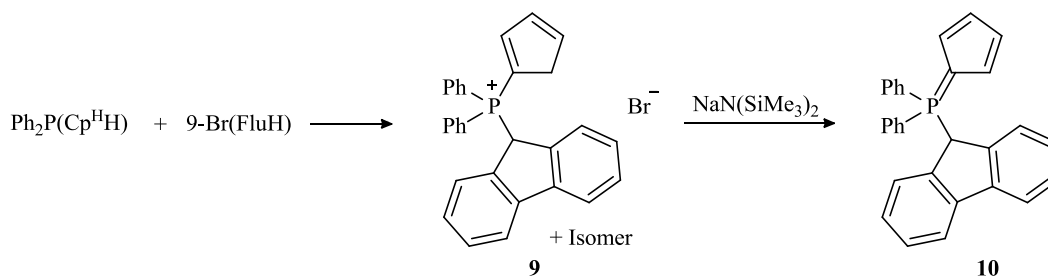
Im Fall des Phenyl-substituierten Liganden **6** stellt das thermodynamisch stabilere, vinylische Isomer **6B** das Hauptprodukt dar, während für den *tert*-Butyl-substituierten Liganden **8** ein 1:1 Gemisch der Isomere erhalten wird.

Die chemischen Verschiebungen der Isomere **A** und **B** der Liganden **4**, **6** und **8** differieren jeweils um 12-18 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum. Dabei erscheint das Tautomer, in dem das Phosphoratom an das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom gebunden ist (Isomer **B**), stets Hochfeld-verschoben. Der Grund liegt in der höheren Elektronendichte am Phosphoratom, die aus der negativen Hyperkonjugation mit dem π -Elektronensystem des 1,3-Diens resultiert. Für die Isomere **A** ist diese Wechselwirkung nicht möglich. Die durch den Elektronen-schiebenden *tert*-Butyl-Rest in **8** hervorgerufene Tieffeld-Verschiebung mag zunächst ungewöhnlich erscheinen, wurde jedoch bereits in vergleichbaren Phosphor-Verbindungen beobachtet. Neben den elektronischen müssen auch sterische Faktoren bei der Betrachtung chemischer Verschiebungen berücksichtigt werden.^[44]

3.1.3 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{X}})(\text{FluH})$ ($\text{Cp}^{\text{X}} = \text{Cp}^{\text{H}}, \text{Cp}^{\text{TM}}$) und $\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$

Die Syntheseroute zur Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (**10**) wurde von RUFANOV ausgearbeitet (Route B).^[12] Dabei wird das literaturbekannte Phosphin $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})$ mit 9-Bromfluoren quaternisiert,

wobei das resultierende Phosphoniumsalz **9** während der Reaktion ausfällt. Anders als in der Vorschrift von RUFANOV angegeben, wurde die Reaktion im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Toluol – anstelle von Diethylether – durchgeführt, was höhere Reaktionstemperaturen erlaubt. So konnte die Reaktionsdauer durch Rühren bei 100 °C von angegebenen drei Tagen auf 16 Stunden verkürzt werden. Das Phosphoniumsalz **9** wurde in 80%iger Ausbeute isoliert. Nach der Dehydrobromierung mit Natriumhexamethyldisilazid, Abtrennung von Natriumbromid und Trocknung im Feinvakuum wurde Ligand **10** in einer Gesamtausbeute von 68% über zwei Stufen erhalten.



Schema 14: Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (**10**).

Im Fall des Liganden **10** wird nur ein Produkt detektiert ($\delta_{\text{P}} = 13.7$ ppm in C_6D_6), in dem die P-C-Doppelbindung zum Cyclopentadienyl-Substituenten lokalisiert ist. Die selektive Bildung von **10** ist aus sterischen Gründen stark begünstigt, da eine Doppelbindung zum Fluoren-Fragment zu repulsiven Wechselwirkungen mit den weiteren Substituenten am Phosphoratom führen würde. Zudem weist das Fragment aufgrund der anellierten Phenylringe bereits eine hohe Elektronendichte auf, während das Cp-Fragment bereitwillig die Deprotonierung unter Aromatisierung eingeht.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.[†] Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 10 und Tabelle 5 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül Benzol in der asymmetrischen Einheit und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

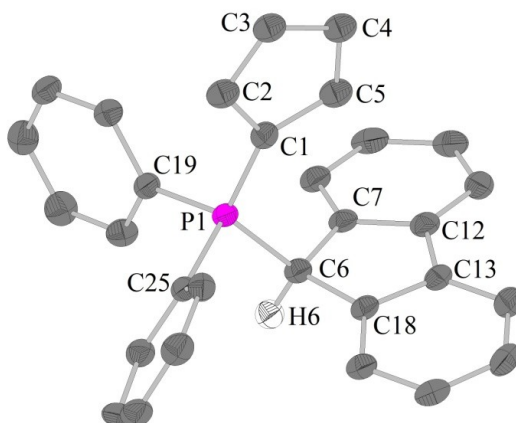


Abbildung 10: Im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Molekülstruktur von **10**.

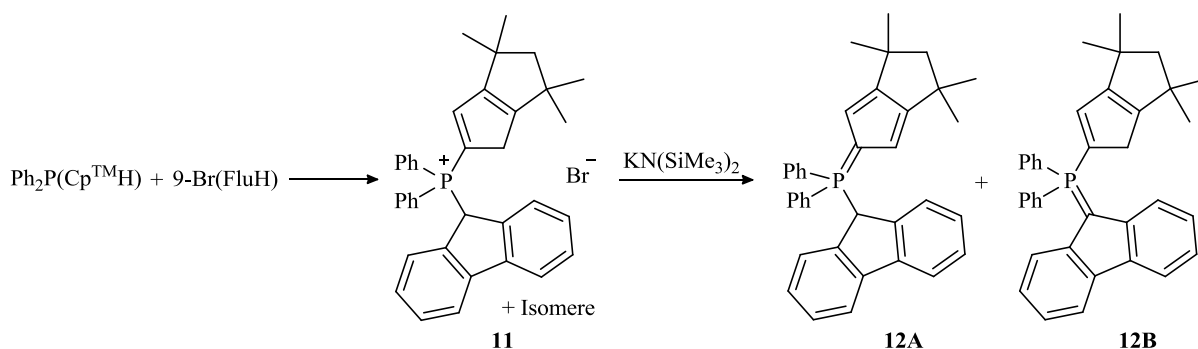
[†] Ligand **10** wurde bereits von RUFANOV strukturell charakterisiert, jedoch noch nicht publiziert. Die Strukturdaten lagen zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit nicht vor.

Die P-C-Einfach- und -Doppelbindungslängen liegen im erwarteten Bereich und sind mit den entsprechenden Werten in Ligand **2** vergleichbar.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **10**.

C1-P1	1.732(3)	C12-C13	1.465(3)
C6-P1	1.838(2)	C13-C18	1.396(3)
C19-P1	1.805(3)	C6-C18	1.518(3)
C25-P1	1.806(2)	C1-P1-C6	114.6(1)
C1-C2	1.424(3)	C1-P1-C19	112.8(1)
C2-C3	1.401(3)	C1-P1-C25	111.5(1)
C3-C4	1.436(3)	C6-P1-C19	106.2(1)
C4-C5	1.383(3)	C6-P1-C25	104.0(1)
C1-C5	1.419(3)	C19-P1-C25	107.0(1)
C6-C7	1.521(3)	H6-C6-P1	108.4
C7-C12	1.399(3)	P1-C1-Cp _{zentr.}	173.9(2)

Analog zur Darstellung von **10** sollte ein CpTM-substituierter Ligand synthetisiert werden. CpTM weist, verglichen mit Cp^H einen höheren sterischen Anspruch auf und vereinfacht, aufgrund der aliphatischen Atome, die Interpretation der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Die Umsetzung des Phosphins Ph₂P(CpTMH) mit 9-Bromfluoren lieferte laut ³¹P-NMR-Spektrum zu 90% das in Schema 15 gezeigte Isomer des Phosphoniumsalzes **11**. Nach der Dehydrobromierung wurde der Neutralligand **12** in einer Gesamtausbeute von 76% über zwei Stufen erhalten.



Schema 15: Darstellung von Ph₂P(CpTM)(FluH) (**12**).

Das Produkt liegt, anders als für den verwandten Liganden **10** beobachtet, in zwei Tautomeren vor. Im ³¹P-NMR-Spektrum in Toluol-d₈ wurden 73% Isomer **12A** (δ_P = 11.9 ppm) und 27% Isomer **12B** (δ_P = -1.8 ppm) detektiert. Durch Erhitzen einer Lösung von **12** in Toluol-d₈ sollte beobachtet werden, ob eine Umlagerung in das thermodynamisch stabilere Isomer **12A** erfolgt. Allerdings änderte sich das Verhältnis der Isomere zueinander nicht. Offensichtlich führt der erhöhte sterische Anspruch des CpTM-Rests zusammen mit der erhöhten Elektronendichte, verglichen mit Cp^H, zu einer Verschiebung der thermodynamischen Gleichgewichtslage der Umlagerungsreaktion der Isomere. Anders als in **10** wird somit in geringem Maße das thermodynamisch benachteiligte Isomer **12B** detektiert. Mithilfe 2D-NMR-spektroskopischer Methoden konnte der Großteil der Atome beider Isomere im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum zugeordnet werden.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -30 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und zeigt

erwartungsgemäß das thermodynamisch begünstigte Hauptisomer **12A**. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 11 und Tabelle 6 dargestellt.

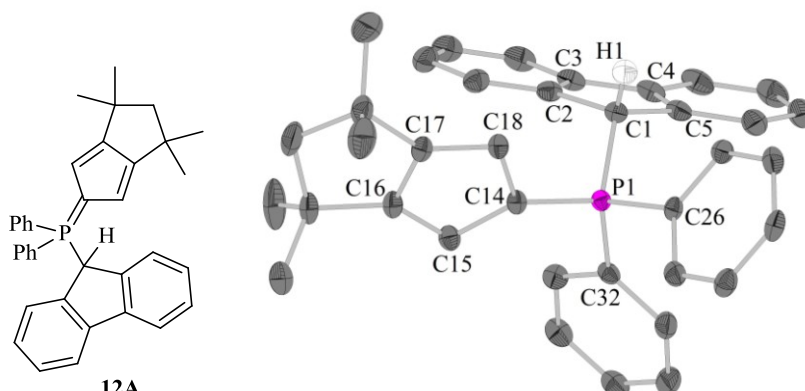


Abbildung 11: Molekülstruktur von **12A**.

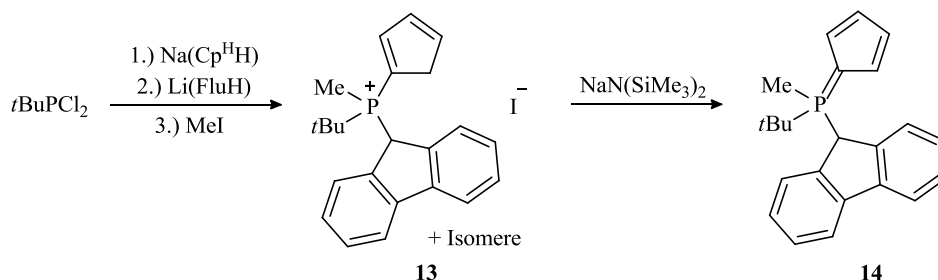
Die Bindungslängen und -winkel in Ligand **12A** entsprechen innerhalb der Standardabweichungen den entsprechenden Werten im verwandten $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (**10**). Der erhöhte sterische Anspruch des Cp^{TM} -Rests führt jedoch zu repulsiven Wechselwirkungen mit dem Fluorenyl-Substituenten, weshalb das Phosphoratom stärker aus der C_5H_2 -Ebene ragt ($\text{P1-C14-Cp}_{\text{zentr.}} = 164.4(1)^\circ$), als dies bei **10** und der C_5H_4 -Ebene der Fall ist ($\text{P1-C1-Cp}_{\text{zentr.}} = 173.9(2)^\circ$).

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von **12A**.

C1-P1	1.851(2)	C16-C17	1.410(3)
C14-P1	1.719(2)	C17-C18	1.390(3)
C26-P1	1.805(2)	C14-C18	1.434(3)
C32-P1	1.800(2)	C1-P1-C14	111.6(1)
C1-C2	1.521(2)	C1-P1-C26	107.4(1)
C2-C3	1.401(3)	C1-P1-C32	106.6(1)
C3-C4	1.457(3)	C14-P1-C26	109.1(1)
C4-C5	1.403(3)	C14-P1-C32	111.6(1)
C1-C5	1.523(3)	C26-P1-C32	110.4(1)
C14-C15	1.438(2)	H1-C1-P1	108.5
C15-C16	1.382(3)	P1-C14-Cp _{zentr.}	164.4(1)

Eine weitere Variation des Cp/Flu-Ligandensystems sollte mit der Einführung verschiedener Alkylreste am Phosphoran erreicht werden. Es resultiert ein Ligand mit vier verschiedenen Substituenten am Phosphoratom, so dass dieses ein Stereozentrum darstellt. Nach der Metallierung sollte ein chirales *ansa*-Metallocen erhalten werden, welches für stereoselektive Polymerisationen von großem Interesse ist. Die Darstellung von $\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (**14**) erfolgte nach Route A, wobei die Cp-Synthons als Nukleophile nacheinander eingeführt wurden. Zunächst wurde $t\text{BuPCl}_2$ in Diethylether bei 0°C mit $\text{Na}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})$ versetzt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach 16 h zeigte zwei Signale ($\delta_{\text{P}} = 98.3 \text{ ppm}$ und 103.3 ppm) in dem für dialkylierte Chlorophosphine erwarteten Bereich, weshalb von der Bildung von zwei Isomeren von $t\text{BuP}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})\text{Cl}$ ausgegangen wurde und die Zugabe von $\text{Li}(\text{FluH})$ erfolgte. Die Reihenfolge der Zugabe der Cp-Synthons war in diesem Fall nicht entscheidend, da durch die Reaktionsführung in Diethylether und die damit verbundene mäßige Löslichkeit des $\text{Na}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})$ die Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam ist und keine Mehrfach-

Substitutionen beobachtet werden. Nach der Abtrennung von ausgefallenem LiCl und NaCl durch Filtration wurde das Filtrat mit Methyljodid versetzt. Das aus der Reaktionslösung ausgefallene Phosphoniumsalz **13** wurde separiert, gewaschen und nach der Trocknung in einer Ausbeute von 28% erhalten. Der Grund für die schlechte Ausbeute liegt vermutlich in der zu kurzen Reaktionszeit der Quaternisierung. Längere Reaktionszeiten sowie die Reaktionsführung in Toluol bei höheren Temperaturen sollten zu besseren Ausbeuten führen. Die Dehydrohalogenierung von **13** mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ lieferte Ligand **14** in quantitativer Ausbeute.

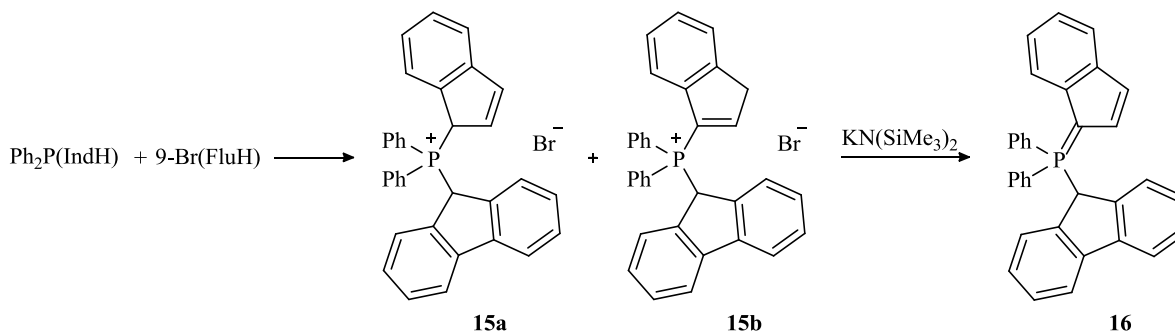


Schema 16: Darstellung von $\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (**14**).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, genau wie für den Diphenyl-substituierten Verwandten **10** beobachtet, ein Signal ($\delta_{\text{P}} = 8.5$ ppm in THF-d_8). Auch hier wird ausschließlich das thermodynamisch stabilere Isomer mit einer Doppelbindung zum C_5H_4 -Rest vorgefunden. Anhand der NMR-Spektren konnte keine Bildung von Enantiomeren bzw. eines racemischen Gemischs festgestellt werden.

3.1.4 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{FluH})$

Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs, verglichen mit den oben beschriebenen Verbindungen, sollte durch die Darstellung eines Ind/Flu-substituierten Phosphoran-Liganden erfolgen. Nach Route B wurde das literaturbekannte Phosphin $\text{Ph}_2\text{P}(\text{IndH})$ mit 9-Bromfluoren umgesetzt. Die Quaternisierung erfolgte bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol, wobei das Phosphoniumsalz **15** während der Reaktion ausfällt. Nach der Aufarbeitung wurde **15** in 81%iger Ausbeute in zwei isomeren Formen isoliert. Dabei stellt das in Schema 17 gezeigte, mithilfe des ^1H -NMR-Spektrums identifizierte Tautomer **15b** mit ^{31}P -NMR spektroskopisch detektierten 74% das Hauptprodukt bei $\delta_{\text{P}} = 21.5$ ppm (aufgenommen in CDCl_3) dar. Die Dehydrobromierung mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ lieferte Ligand **16** in einer Ausbeute von 64%.



Schema 17: Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{FluH})$ (**16**).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum – gemessen in C_6D_6 – wurde ein Produkt bei $\delta_{\text{P}} = 13.4$ ppm detektiert, welches erwartungsgemäß dem thermodynamisch stabileren Tautomer, in dem der Indenylrest die Doppelbindung zum Phosphoratom ausbildet, zugeordnet werden konnte. Für die Röntgen-

strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 12 und Tabelle 7 dargestellt.

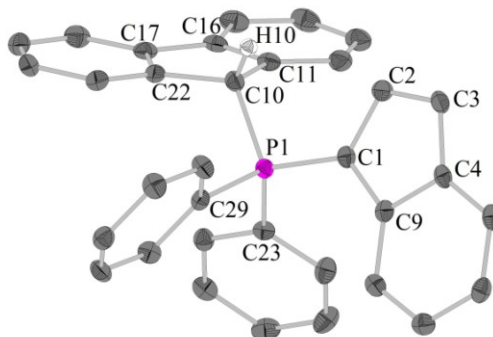


Abbildung 12: Molekülstruktur von **16**.

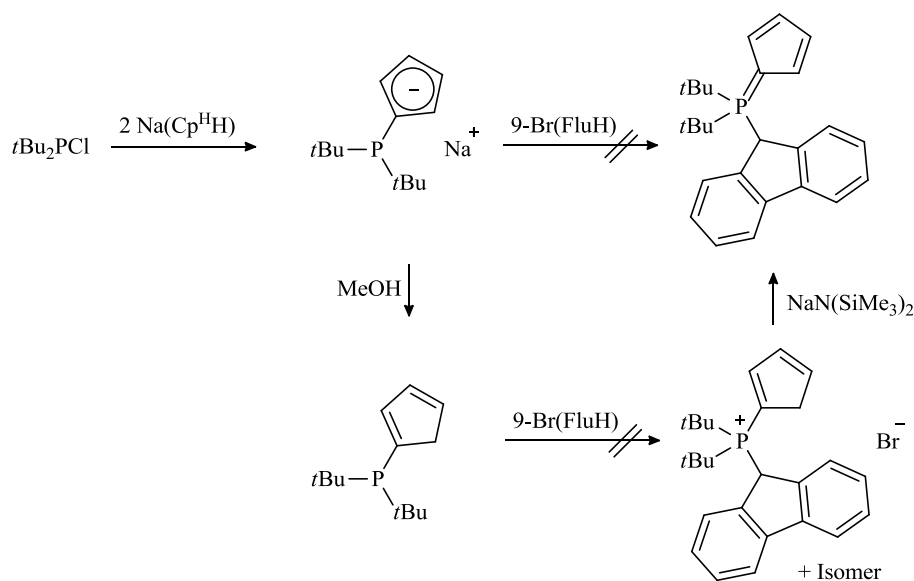
Auch in dieser Struktur konnte, wie bei den oben beschriebenen Liganden, die P-C-Doppelbindung eindeutig zugeordnet werden. Das Atom H10 wurde über die Restelektronendichte lokalisiert. Die Strukturparameter liegen im erwarteten Bereich und die Kohlenstoff-Fünfringe der Cp-Derivate entsprechen denen in den bereits diskutierten CpPCp-Liganden.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **16**.

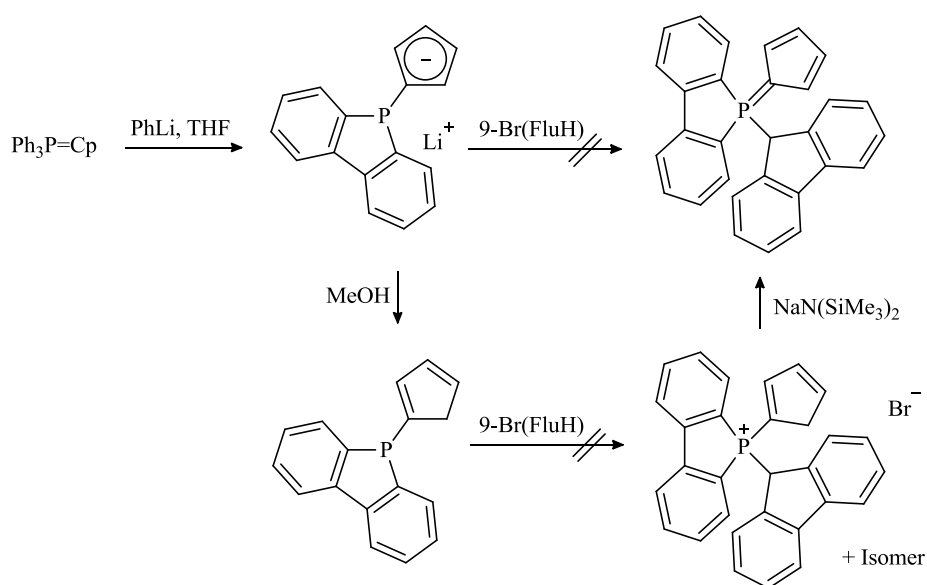
C1-P1	1.720(2)	C16-C17	1.470(3)
C10-P1	1.836(2)	C17-C22	1.404(3)
C23-P1	1.803(2)	C10-C22	1.522(3)
C29-P1	1.812(2)	C1-P1-C10	108.1(1)
C1-C2	1.433(3)	C1-P1-C23	115.1(1)
C2-C3	1.372(3)	C1-P1-C29	109.5(1)
C3-C4	1.428(3)	C10-P1-C23	107.7(1)
C4-C9	1.430(3)	C10-P1-C29	108.6(1)
C1-C9	1.438(3)	C23-P1-C29	107.8(1)
C10-C11	1.524(3)	H10-C10-P1	104.3
C11-C16	1.401(3)	P1-C1-Cp _{zentr.}	171.3(2)

3.1.5 Versuch der Darstellung sterisch sehr anspruchsvoller CpPCp-Liganden

Nach der erfolgreichen Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{FluH})$ (**16**) wurde untersucht, ob eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten am Phosphoratom möglich ist. So wurde versucht, die Liganden $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ und $(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ nach einer modifizierten Variante der Route B unter Einführung von 9-Bromfluoren als Elektrophil darzustellen (s. Schema 18 und Schema 19). Die elektronenreichen Reste am Phosphoran sollten, neben dem enormen sterischen Anspruch, zu einem hohen Donorcharakter der Liganden führen und die entsprechenden Anionen für den Einsatz in CpPCp-Komplexen prädestinieren.

Schema 18: Versuche der Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$.

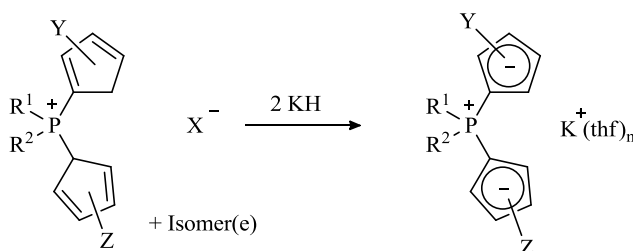
Zur Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ wurde $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ mit zwei Äquivalenten $\text{Na}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})$ umgesetzt. Dabei wird intermediär $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})\text{H}$ unter Eliminierung von NaCl gebildet, das von dem zweiten Äquivalent $\text{Na}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})$ zu $\text{Na}[t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})]$ deprotoniert wird. Dieses Natriumsalz des Phosphins sollte nukleophil am 9-Bromfluoren angreifen und unter Salzeliminierung direkt zum Neutralliganden reagieren. Es wurde jedoch eine unselektive Reaktion beobachtet. Eine weitere untersuchte Darstellungsrouten beinhaltet eine zusätzliche Synthesestufe. Darin wird das Natriumsalz des Phosphins zunächst mit Methanol protoniert und das resultierende Phosphin mit 9-Bromfluoren umgesetzt. Dabei sollte, wie für die oben beschriebenen Liganden üblich, ein Phosphoniumsalz erhalten werden, welches schließlich zum Neutralliganden dehydrobromiert wird. Allerdings scheiterte auch diese Route. Es konnte selbst unter harschen Bedingungen keine Quaternisierung des Phosphins erreicht werden. Der sterische Anspruch der Reste ist offenbar zu groß.

Schema 19: Versuche der Darstellung von $(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$.

Bei den Darstellungsversuchen von $(C_{12}H_8)P(Cp^H)(FluH)$ wurde analog zu $tBu_2P(Cp^H)(FluH)$ vorgegangen. Der Unterschied liegt in den verwendeten Phosphinen. Wie in Schema 19 gezeigt, wurde das RAMIREZ-Ylid zunächst unter intramolekularer Deprotonierung zum Lithium-Phosphafluoren umgesetzt. (Für den Reaktionsmechanismus dieser Zersetzungsreaktion sei auf THOMAS verwiesen.^[45]) Auch hier wurde zunächst versucht, das Lithium-Phosphafluoren direkt mit 9-Bromfluoren zum Neutralliganden umzusetzen. Jedoch gelang dies, genau wie die Quaternisierung des neutralen Phosphins, nicht. Mit dem Liganden $Ph_2P(Ind)(FluH)$ (**16**) ist also das Maximum an sterischem Anspruch für die in dieser Arbeit untersuchten CpPCp-Liganden erreicht.

3.2 Darstellung der CpPCp-Kalium-Komplexe

Die Darstellung der CpPCp-Kalium-Komplexe erfolgte nach einer simplen Syntheseroute ausgehend von den jeweiligen Phosphoniumsalzen (s. Schema 20). Diese wurden zusammen mit 2.3 Äquivalenten Kaliumhydrid eingewogen, in THF suspendiert und für 16 h gerührt. Die Reaktion verläuft aufgrund der mäßigen Löslichkeiten der Reaktanden relativ langsam. Der Überschuss Kaliumhydrid wird zusammen mit ausgefallenem Kaliumiodid durch Filtration abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats im Feinvakuum, Waschen mit Pentan und erneutem Trocknen werden die CpPCp-Kalium-Komplexe in guten bis sehr guten Ausbeuten (79% - 92%) erhalten.



Schema 20: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der CpPCp-Kalium-Komplexe.

Die Kalium-Komplexe lassen sich gut aus THF umkristallisieren, wenngleich es in der Regel aufgrund der hohen Reinheit der Produkte nicht notwendig ist. Die erhaltenen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch und zum Teil durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Auswertung der NMR-Spektren ist, verglichen mit denen der Phosphoniumsalze und Neutralliganden, deutlich vereinfacht, da jeweils nur eine Spezies erhalten wird. Die Bildung von Isomeren durch Protonen-Shifts ist nach der zweifachen Deprotonierung des Phosphoniumsalzes nicht mehr möglich. Das Kalium-Kation wird in Lösung jeweils von den Cp-Funktionalitäten und von THF koordiniert. Um eine ausreichende Löslichkeit der Substanzen zu erreichen, müssen die Spektren in THF-d₈ aufgenommen werden, sodass zum Teil nicht eindeutig entschieden werden kann, wie viele Moleküle THF in Lösung an das Metallatom koordinieren.

Zwei Festkörperstrukturen von CpPCp-Kalium-Komplexen sind bereits literaturbekannt (s. Abbildung 13). Dabei beobachtete BRINTZINGER bei der Kristallisation von $[\{ Me_2P(2-Me-4-tBu-C_5H_2)_2 \} K]$ aus THF eine Struktur, in der die Cp-Ringe eines Liganden A sowie ein Cp-Ring eines benachbarten Liganden B an das Kaliumatom koordinieren.^[9] Die Ebenen, die durch die beiden Cp-Ringe des Liganden A aufgespannt werden, sind annähernd orthogonal zueinander, sodass ausreichend

Raum für die Koordination eines dritten Cp-Rings vorhanden ist. Es resultiert eine polymere Kette. Die Haptizitäten der Cp-Donoren werden anhand der C-K-Bindungslängen als η^1 oder η^3 für Ligand A und η^3 oder η^5 für den benachbarten Ligand B eingeordnet.

HANUSA beschrieb die Struktur von $[\{\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{K}(\text{thf})]$, in der anders als bei BRINTZINGER zwei Cp-Einheiten und ein Molekül THF die Donoren am Kaliumatom darstellen.^[11] Aufgrund der Koordination von jeweils einem Cp-Fragment benachbarter Liganden an das Kaliumatom werden auch hier polymere Ketten beobachtet, was die mäßige Löslichkeit der Kalium-Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln erklärt. Lediglich Donorsolventien, wie THF, vermögen die polymere Struktur aufzubrechen. Für $[\{\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{K}(\text{thf})]$ wird eine η^5 -Koordination der beiden Cp-Donoren beobachtet.

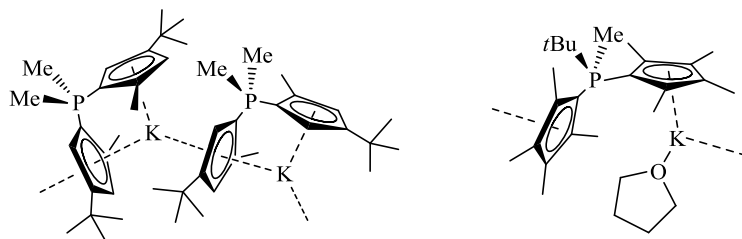


Abbildung 13: Von BRINTZINGER und HANUSA beschriebene Festkörperstrukturen von CpPCp-Kalium-Komplexen.^[9,11]

In der vorliegenden Arbeit wurde das dem eben beschriebenen Kalium-Komplex sehr ähnliche $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{K}(\text{thf})]$ (**17**) in einer Ausbeute von 86% dargestellt. Die Verbindung zeigt ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -4.4$ ppm (gemessen in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ 4:2). Verglichen mit dem Neutralliganden **2** bedeutet dies erwartungsgemäß eine Hochfeld-Verschiebung, da das monoanionische CpPCp-Fragment – und somit auch das Phosphoratom – eine erhöhte Elektronendichte aufweist. Aufgrund der hohen Symmetrie des Komplexes ist der Großteil der Protonen und Kohlenstoffatome chemisch und magnetisch äquivalent. So werden im ^1H -NMR-Spektrum lediglich drei Signale für die Methyl-Protonen detektiert. Die aromatischen Kohlenstoffatome sind, verglichen mit dem Neutralliganden, elektronenreicher und deren Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum somit Hochfeld-verschoben.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten THF-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem nicht koordinierenden, fehlgeordneten Molekül THF in der asymmetrischen Einheit und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 14 und Tabelle 8 dargestellt.

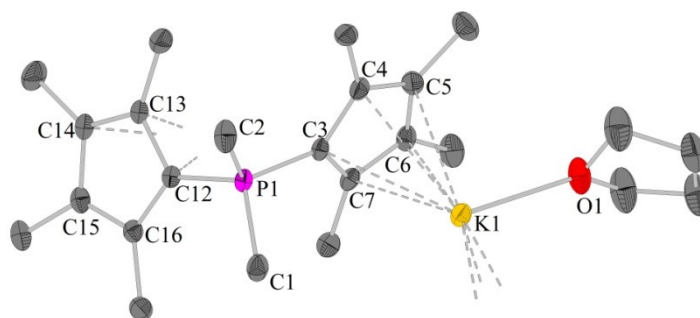


Abbildung 14: Molekülstruktur von **17**.

Jedes Kaliumatom wird von einem Molekül THF koordiniert und ist an jeweils eine Cp[#]-Einheit zweier CpPCp-Liganden gebunden, wie für $[\{\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Cp}^{\#})_2\}\text{K}(\text{thf})]$ beschrieben.^[11] Daraus resultiert eine – in Abbildung 14 angedeutete – polymere Kettenstruktur. Der Winkel zwischen den Ebenen E1 und E2, die durch die Cp-Fragmente, die an K1 koordinieren, aufgespannt werden, beträgt 36.1°. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die C_{Cp}-P-Bindungslängen liegen mit einer Bindungslänge von jeweils 1.750(3) Å zwischen einer C-P-Einfach- und einer C-P-Doppelbindung (vgl. Ph₃P=CH₂: d(P-C_{Ph}) = 1.823(5) Å, d(P=C) = 1.659(8) Å).^[41] Verglichen mit der P-C-Doppelbindung innerhalb des Neutralliganden **2** (1.722(4) Å) ist die Bindung leicht verlängert, was den größeren ylidischen Anteil im Kaliumkomplex widerspiegelt.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **17**.

C1-P1	1.800(3)	K1-C3	3.133(3)
C2-P1	1.791(3)	K1-C4	3.171(3)
C3-P1	1.750(3)	K1-C5	3.105(3)
C12-P1	1.750(3)	K1-C6	3.049(4)
C3-C4	1.429(4)	K1-C7	3.065(3)
C4-C5	1.406(4)	K1-C12	3.092(3)
C5-C6	1.415(5)	K1-C13	2.975(3)
C6-C7	1.393(4)	K1-C14	3.082(3)
C3-C7	1.437(4)	K1-C15	3.262(3)
C12-C13	1.438(4)	K1-C16	3.271(3)
C13-C14	1.388(5)	K1-O1	2.688(3)
C14-C15	1.425(4)		
C15-C16	1.393(5)	C1-P1-C2	101.1(2)
C12-C16	1.440(4)	C1-P1-C3	109.3(1)
		C1-P1-C12	110.8(2)
P1-C3-Cp _{zentr.}	174.1(2)	C2-P1-C3	110.7(2)
P1-C12-Cp _{zentr.}	175.7(2)	C2-P1-C12	109.8(2)
E1-E2	36.1	C3-P1-C12	114.5(1)

E1 und E2: Ebenen, die durch die Cp-Fragmente aufgespannt werden, die an K1 koordinieren.

Die C-K-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.975(3) Å bis 3.271(3) Å. Für η^5 -koordinierte Kalium-Cp-Komplexe werden typischerweise K-C-Bindungslängen von 2.95 Å bis 3.10 Å beobachtet.^[46] Dass in *ansa*-Komplex **17** geringfügig längere Werte beobachtet werden, ist aufgrund der Fixierung des Liganden zu erwarten, da sich die Cp-Donoren nicht „frei“ anlagern können. Während ein Cp-Fragment (C3-C7) mit Werten von 3.05 bis 3.17 noch in guter Näherung als η^5 -koordiniert bezeichnet werden kann, liegen zwei Werte (K1-C15 3.262(3) Å und K1-C16 3.271(3) Å) des zweiten Cp-Fragments (C12-C16) deutlich außerhalb des in der Literatur beschriebenen Bereichs. Somit liegt die zweite Cp-Funktionalität eher in einer η^3 -Koordination vor. Der Grund liegt in dem hohen sterischen Anspruch und der hohen Elektronendichte der Cp[#]-Substituenten, was zu repulsiven Wechselwirkungen führt.

Auch die dargestellten Bisindenyl-Phosphoniumsalze **3**, **5** und **7** konnten nach oben beschriebener Vorschrift in guten Ausbeuten (> 80%) in die Kalium-Komplexe **18**, **19** und **20** überführt werden (s. Abbildung 15). Die drei Verbindungen liegen als blaue Feststoffe vor, was auf das delokalisierte π -Elektronensystem des Indenylidens zurückzuführen ist. In den ³¹P-NMR-Spektren, gemessen in THF, wird jeweils ein Singulett bei chemischen Verschiebungen von δ_{P} = -12.8 ppm (**18**), -5.8 ppm (**19**) und

7.2 ppm (**20**) detektiert. Die zunehmende Tieffeld-Verschiebung der Phosphor-Signale in der Reihe **18-19-20** entspricht dem bereits für die Neutralliganden **4**, **6** und **8** beobachteten Trend.

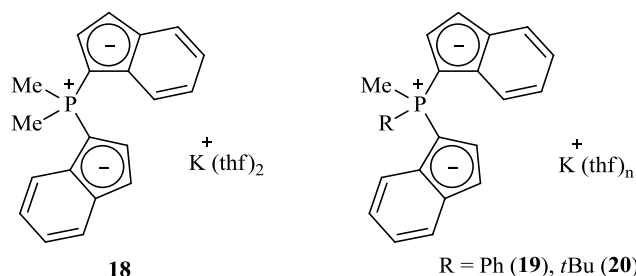


Abbildung 15: Dargestellte Kalium-Komplexe der Bisindenyl-Liganden.

Die Indenyl-Substituenten sind äquivalent, d. h. sie zeigen einen Signalsatz im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Anders als bei den Phosphoniumsalzen und den Neutralliganden, in denen lediglich charakteristische Signale im aliphatischen Bereich eindeutig identifiziert werden konnten, gelang es, mithilfe von 2D-NMR-spektroskopischen Methoden alle Signale zuzuordnen. Dabei zeigen die zwei Indenyl-Reste sechs Signale mit einem Integral von zwei, die jeweils Multipletts darstellen.

Für Kalium-Komplex **18** gelang eine röntgenkristallographische Untersuchung. Einkristalle wurden aus einer gesättigten THF-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 16 und Tabelle 9 dargestellt.

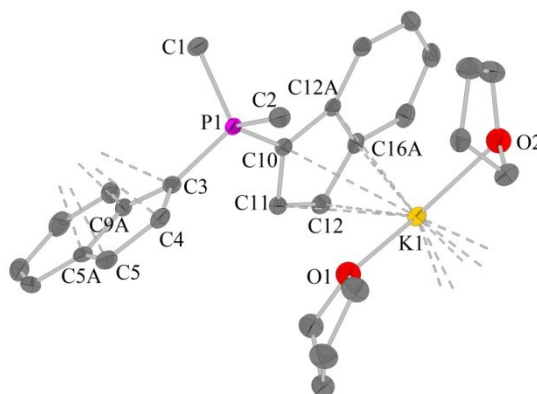


Abbildung 16: Molekülstruktur von **18**.

Ähnlich wie für die weiteren bisher diskutierten CpPCp-Kalium-Komplexe beschrieben, liegt eine polymere Kettenstruktur vor, die aus der Koordination von jeweils einem Indenyl-Fragment zweier benachbarter Liganden an ein Kaliumatom resultiert. Im vorliegenden Fall koordinieren zusätzlich zwei Moleküle THF an das Metallatom. Das Phosphoratom ist erwartungsgemäß verzerrt tetraedrisch koordiniert und die P-C_{Ind} -Bindungslängen ($1.743(2)\text{ \AA}$ und $1.739(2)\text{ \AA}$) entsprechen innerhalb der Standardabweichung den P-C_{Cp} -Bindungslängen des Kalium-Komplexes **17** ($1.750(3)\text{ \AA}$ und $1.750(3)\text{ \AA}$), womit die Bindungen auch hier als Doppelbindungen mit hohem ylidischen Anteil formuliert werden können. Die C-K-Bindungslängen liegen im Bereich von $3.028(2)\text{ \AA}$ bis $3.139(2)\text{ \AA}$. Anders als bei dem Kalium-Komplex des $\text{Cp}^\#$ -substituierten Liganden (**17**) wird eine zweifache η^5 -Koordination realisiert. Das Bisindenyl-Ligandensystem zeigt eine höhere Flexibilität. Die Indenyl-Substituenten können sich dementsprechend günstiger um das Kaliumatom anordnen. Somit

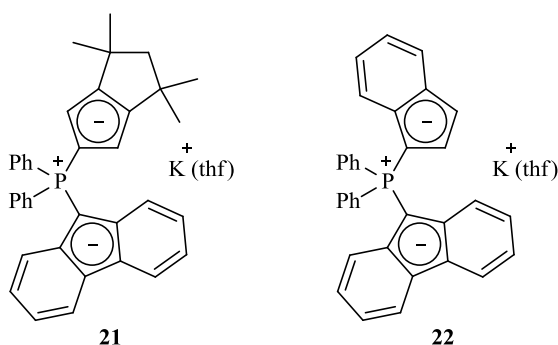
resultiert ein größerer Winkel zwischen den Ebenen E1-E2 (54.1°), verglichen mit dem $\text{Cp}^\#$ -Analogon (36.1°), was die Koordination von zwei Molekülen THF erlaubt. Die K-O-Bindungslängen in **18** ($2.750(1) \text{ \AA}$ und $2.737(1) \text{ \AA}$) sind, aufgrund der höheren Koordinationszahl des Kaliumatoms, verglichen mit **17** ($2.688(3) \text{ \AA}$), leicht verlängert.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) von **18**.

C1-P1	1.804(2)	K1-C3	3.139(2)
C2-P1	1.806(2)	K1-C4	3.135(2)
C3-P1	1.743(2)	K1-C5	3.091(2)
C10-P1	1.739(2)	K1-C5A	3.061(2)
C3-C4	1.424(2)	K1-C9A	3.096(2)
C4-C5	1.388(3)	K1-C10	3.106(2)
C5-C5A	1.422(3)	K1-C11	3.124(2)
C5A-C9A	1.441(2)	K1-C12	3.082(2)
C3-C9A	1.431(2)	K1-C12A	3.028(2)
C10-C11	1.426(2)	K1-C16A	3.041(2)
C11-C12	1.383(2)	K1-O1	2.750(1)
C12-C12A	1.424(2)	K1-O2	2.737(1)
C12A-C16A	1.439(2)		
C10-C16A	1.435(2)	C1-P1-C2	104.8(1)
		C1-P1-C3	110.7(1)
P1-C3- $\text{Cp}_{\text{zentr.}}$	178.2(1)	C1-P1-C10	108.9(1)
P1-C10- $\text{Cp}_{\text{zentr.}}$	174.9(1)	C2-P1-C3	108.1(1)
E1-E2	54.1	C2-P1-C10	112.0(1)
		C3-P1-C10	112.2(1)

E1 und E2: Ebenen, die durch die Cp-Fragmente aufgespannt werden, die an K1 koordinieren.

Die Metallierung der sterisch anspruchsvolleren Cp^{TM} /Flu- und Ind/Flu-Phosphoniumsalze lieferte die Kalium-Komplexe **21** und **22** in guten Ausbeuten ($> 80\%$) als braune Feststoffe. Die Reaktion mit dem Ziel der Darstellung von **21** war die einzige Umsetzung, bei der bei Raumtemperatur lediglich die einfache Deprotonierung zum Neutralliganden beobachtet wurde und erst eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 65°C zum entsprechenden Kalium-Komplex führte.

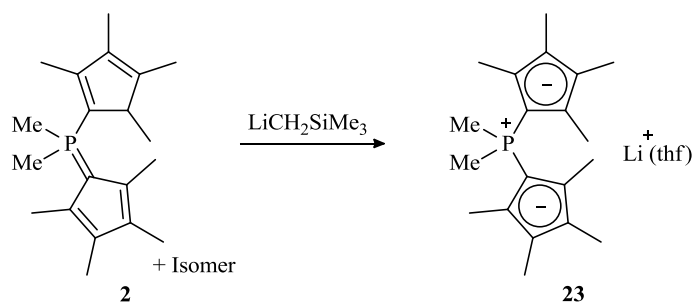
Abbildung 17: Dargestellte Kalium-Komplexe der Cp^{TM} /Flu- und Ind/Flu-Liganden.

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe, gemessen in THF-d_8 , wird jeweils ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 1.4 \text{ ppm}$ (**21**) bzw. -1.6 ppm (**22**) detektiert. Es konnten alle Atome im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert werden. Die genaue Zuordnung gestaltete sich aufgrund der Vielzahl aromatischer Atome und entsprechender Signalüberlagerungen zum Teil schwierig.

3.3 Metallierung von $\text{Me}_2\text{PCp}^\#(\text{Cp}^\#\text{H})$

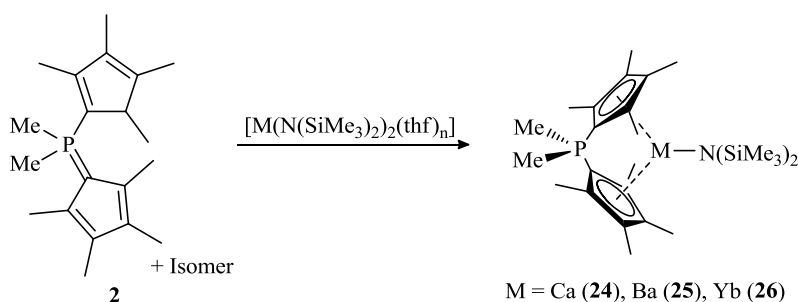
Während, wie oben bereits erwähnt, CpPCp -Kalium-Komplexe literaturbekannt sind und im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitere Vertreter zugänglich gemacht werden konnten, sind entsprechende Lithium-Analoga bislang nur von BRINTZINGER beschrieben worden.^[8] Eine Molekülstruktur der Lithium-Komplexe ist nicht bekannt. Offensichtlich ist das kleine, harte Lithiumkation für das CpPCp -Ligandregime nur mäßig geeignet und die Komplexe sind äußerst reaktiv. PARKIN und HANUSA setzten dargestellte CpPCp -Lithium-Komplexe daher *in situ* in Transmetallierungen unter Salzeliminierung weiter um.^[10,11]

In der eigenen Arbeit wurde eine reaktive Lithium-Spezies im NMR-Maßstab generiert. Dafür wurde $\text{Me}_2\text{PCp}^\#(\text{Cp}^\#\text{H})$ (**2**) in THF-d_8 mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ unter Eliminierung von Tetramethylsilan umgesetzt (s. Schema 21). Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums konnte die selektive Reaktion zum Lithium-Komplex **23** festgestellt werden ($\delta_{\text{P}} = -8.2$ ppm). Im ^1H -NMR-Spektrum wird neben den THF-Signalen ein Dublett für die PMe_2 -Protonen detektiert ($\delta_{\text{H}} = 1.91$ ppm, $^2J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz) sowie ein Singulett für die Methylgruppen der Tetramethylcyclopentadienyl-Reste. Die Signale für 2,5- C_5Me_4 und 3,4- C_5Me_4 erscheinen hier zufällig bei derselben Verschiebung. Eine Reproduktion im größeren Maßstab gelang nicht. Im Gegensatz zum Kalium ist das kleine, harte Li-Kation erwartungsgemäß weniger gut für eine Komplexbildung durch das monoanionische CpPCp -Ligandregime geeignet.



Schema 21: Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Li}(\text{thf})]$ (**23**) unter Alkaneliminierung.

In Analogie zu den von BRINTZINGER und HANUSA beschriebenen CpPCp -Komplexsynthesen der Erdalkalimetalle über die Amineliminierungsroute sollten Komplexe des zweiwertigen Ca, Ba und Yb mit dem Liganden $\text{Me}_2\text{PCp}^\#(\text{Cp}^\#\text{H})$ (**2**) dargestellt werden (s. Schema 22). Dafür wurden Ligand und Amid-Präkursor in Toluol/THF (5:1) suspendiert und für 16 h gerührt. Nach Entfernung aller flüchtiger Bestandteile im Feinvakuum, Waschen mit Pentan und Trocknung wurden die CpPCp -Amido-Komplexe des Ca und Yb in Ausbeuten von 94% (**24**) und 55% (**26**) erhalten. Die Darstellung des Barium-Komplexes **25** erfolgte im NMR-Maßstab.



Schema 22: Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ unter Amineliminierung ($\text{M} = \text{Ca}$ (**24**), Ba (**25**), Yb(II) (**26**)).

Die Signale in den NMR-Spektren der Komplexe **24**, **25** und **26** zeigen erwartungsgemäß ähnliche chemische Verschiebungen. So werden im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils Singulets bei $\delta_{\text{p}} = -5.9$ ppm (in THF- d_8) für **24**, -0.4 ppm (in C_7D_8) für **25** und 1.7 ppm (in C_6D_6) für **26** detektiert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett der SiMe_3 -Gruppe die bereits für den Kalium-Komplex **17** beschriebenen drei Signale für PMe_2 , $2,5\text{-C}_5\text{Me}_4$ und $3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$. In den ^{13}C -NMR-Spektren werden aufgrund der hohen Symmetrie des Komplexes, neben den Signalen für SiMe_3 und PMe_2 , fünf Signale für die $\text{Cp}^\#$ -Reste detektiert, die mit dem Phosphoratom koppeln.

Die drei Komplexe konnten röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Einkristalle von **24** und **26** wurden aus gesättigten Toluol-Lösungen durch Abkühlen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten, während **25** nach einigen Tagen bei Raumtemperatur im NMR-Rohr aus C_6D_6 auskristallisierte. Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül THF pro asymmetrischer Einheit und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, Verbindung **25** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und Verbindung **26** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In allen Komplexen wird eine *ansa*-Metallocen-Struktur beobachtet, in der die zwei $\text{Cp}^\#$ -Funktionalitäten eines Liganden sowie ein Amid an das zweiwertige Metallatom koordinieren. Zusätzlich zeigt jeweils eine Methylgruppe der $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Einheit einen M-C-Abstand, der deutlich kürzer ist als die restlichen und auf eine agostische Wechselwirkung hindeutet.^[47] Im Folgenden sollen zunächst Komplexe **24** und **26** gemeinsam anhand von **24** diskutiert werden. Trotz der unterschiedlichen Raumgruppen sind die Molekülstrukturen der Verbindungen annähernd identisch, was, aufgrund der ähnlichen Ionenradien der Metallionen (Ca^{2+} : 106 pm, Yb^{2+} : 108 pm bei KZ 7),^[48] und der in der Literatur beschriebenen Querverbindung zwischen dem Paar $\text{Ca}^{2+}/\text{Yb}^{2+}$, nicht verwunderlich ist.^[49] Die Molekülstrukturen sowie ausgewählte Strukturparameter sind in Abbildung 18, Tabelle 10 und Tabelle 11 dargestellt.

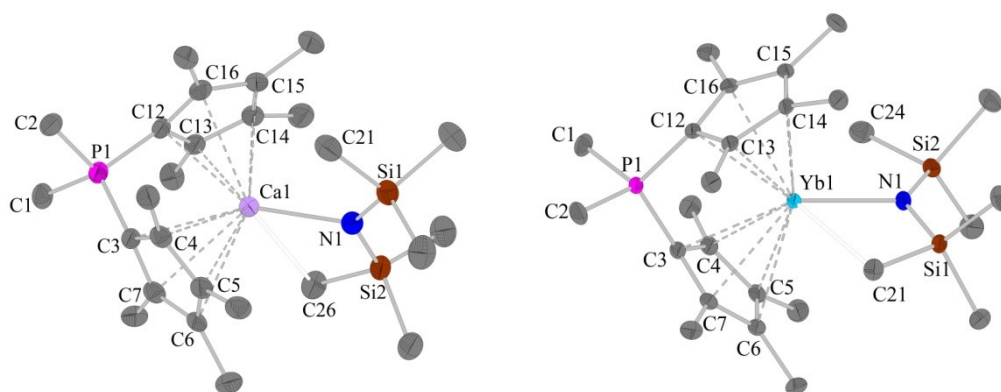


Abbildung 18: Molekülstrukturen von **24** und **26**.

Komplex **24** gleicht, bezüglich der Strukturdaten, erwartungsgemäß sehr stark dem von HANUSA beschriebenen Ca-Komplex $[\{\text{MetBuP}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$, da sich die Verbindungen lediglich in einem Alkyl-Substituenten am Phosphoratom unterscheiden.^[11] Es werden Ca-C-Bindungslängen von $2.696(5)\text{ \AA}$ - $2.821(5)\text{ \AA}$ beobachtet, wobei die durchschnittliche Bindungslänge für beide Cp -Substituenten bei 2.76 \AA liegt. Erwartungsgemäß sind die Ca-C_{Cp} -Abstände zu den Kohlenstoffatomen, die in der Nähe der Phosphorbrücke liegen, am kleinsten. Literaturbekannte Ca-Cp-Komplexe, in denen das Calciumatom ebenfalls formal siebenfach koordiniert ist, zeigen

durchschnittliche Ca-C_{Cp}-Bindungslängen im Bereich von 2.68 bis 2.72 Å.^[50] Auch die Abweichungen der einzelnen Ca-C_{Cp}-Bindungslängen innerhalb der Cp-Fragmente sind mit $\Delta_{\text{Ca-C}} = 0.13$ Å etwas größer als beispielsweise in (Cp[#])₂Ca ($\Delta_{\text{Ca-C}} = 0.07$ Å).^[51] Wie schon für Kalium-Komplex **17** beschrieben, resultieren die geringfügig längeren Bindungslängen in **24**, genau wie die größeren Differenzen der C_{Cp}-Bindungslängen innerhalb der Cp-Donoren, verglichen mit unverbrückten Ca-Komplexen, aus der Chelatisierung des Liganden.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **24**.

C1-P1	1.796(6)	Ca1-C3	2.701(5)
C2-P1	1.795(6)	Ca1-C4	2.747(5)
C3-P1	1.784(5)	Ca1-C5	2.803(5)
C12-P1	1.793(5)	Ca1-C6	2.819(5)
C3-C4	1.436(7)	Ca1-C7	2.750(5)
C4-C5	1.408(7)	Ca1-C12	2.696(5)
C5-C6	1.416(8)	Ca1-C13	2.755(5)
C6-C7	1.400(7)	Ca1-C14	2.821(5)
C3-C7	1.446(8)	Ca1-C15	2.808(5)
C12-C13	1.436(7)	Ca1-C16	2.723(6)
C13-C14	1.396(7)	Ca1-N1	2.285(4)
C14-C15	1.418(8)	Ca1-C21	3.475(7)
C15-C16	1.419(7)	Ca1-C26	2.998(6)
C12-C16	1.429(8)		
P1-C3-Cp _{zentr.}	160.6(4)	C1-P1-C2	100.6(3)
P1-C12-Cp _{zentr.}	160.7(4)	C1-P1-C3	110.7(3)
E1-E2	69.3	C1-P1-C12	113.3(3)
		C2-P1-C3	114.3(2)
		C2-P1-C12	110.4(3)
		C3-P1-C12	107.6(2)

E1 und E2: Ebenen, die durch die Cp-Fragmente aufgespannt werden, die an Ca1 koordinieren.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **26**.

C1-P1	1.797(2)	Yb1-C3	2.691(2)
C2-P1	1.800(2)	Yb1-C4	2.732(2)
C3-P1	1.779(2)	Yb1-C5	2.818(2)
C12-P1	1.780(2)	Yb1-C6	2.823(2)
C3-C4	1.445(3)	Yb1-C7	2.747(2)
C4-C5	1.406(4)	Yb1-C12	2.704(2)
C5-C6	1.420(3)	Yb1-C13	2.742(2)
C6-C7	1.402(3)	Yb1-C14	2.806(2)
C3-C7	1.444(3)	Yb1-C15	2.812(2)
C12-C13	1.446(3)	Yb1-C16	2.746(3)
C13-C14	1.405(3)	Yb1-N1	2.307(2)
C14-C15	1.424(3)	Ca1-C21	2.996(2)
C15-C16	1.400(3)	Ca1-C24	3.391(3)
C12-C16	1.443(3)		
P1-C3-Cp _{zentr.}	160.1(2)	C1-P1-C2	100.2(1)
P1-C12-Cp _{zentr.}	159.1(2)	C1-P1-C3	111.9(1)
E1-E2	68.8	C1-P1-C12	111.1(1)
		C2-P1-C3	111.6(1)
		C2-P1-C12	112.7(1)
		C3-P1-C12	109.2(1)

E1 und E2: Ebenen, die durch die Cp-Fragmente aufgespannt werden, die an Yb1 koordinieren.

Die Bindungen innerhalb des Hexamethyldisilazanid-Liganden sowie die Calcium-Stickstoff-Bindung zeigen keine Auffälligkeiten, jedoch wird eine agostische Wechselwirkung der Methylgruppe um C26 mit dem Calciumatom beobachtet. Der Abstand zwischen den Atomen Ca1 und C26 beträgt 2.998(6) Å und ist somit vergleichbar mit dem in $[\text{Cp}^{4i}\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{thf})]$ (2.99(2) Å) ($\text{Cp}^{4i} = \text{C}_5(i\text{Pr})_4\text{H}$).^[52] Die Distanzen liegen im Bereich der Ca-Methyl-Kontakte im Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Ca}(\mu\text{-Me}_3\text{Al})(\text{thf})]_2$ (2.948(7) Å und 2.999(7) Å), welcher als Donor-Akzeptor-Addukt bezeichnet wird.^[53] Die agostische Wechselwirkung führt zu einer Planarisierung der Atome N1, Si2, C26 und Ca1, deren Torsionswinkel 0.4(3)° beträgt.

Das Ytterbocen **26** stellt den ersten strukturell charakterisierten CpPCp-Komplex eines zweiwertigen Seltenerdmetalls dar. Zudem wurde mit **26** erstmals eine CpPCp-Verbindung in katalytischen Reaktionen getestet (s. Kapitel V).

Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Strukturparameter von Barium-Komplex **25** sind in Abbildung 19 und Tabelle 12 dargestellt. **25** weist aufgrund des größeren Ionenradius des Ba^{2+} , verglichen mit Ca^{2+} und Yb^{2+} , ein etwas entspannteres Ligandgerüst auf. Dies wird anhand des Winkels zwischen den Cp-Ebenen deutlich (vgl. E1-E2: 77.5° in **25** vs. 69.3° in **24**).

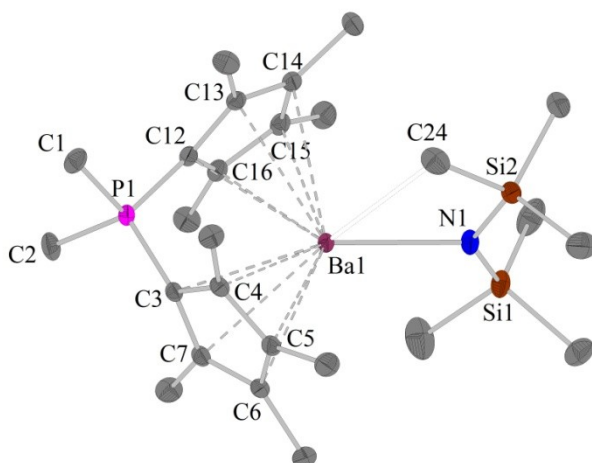


Abbildung 19: Molekülstruktur von **25**.

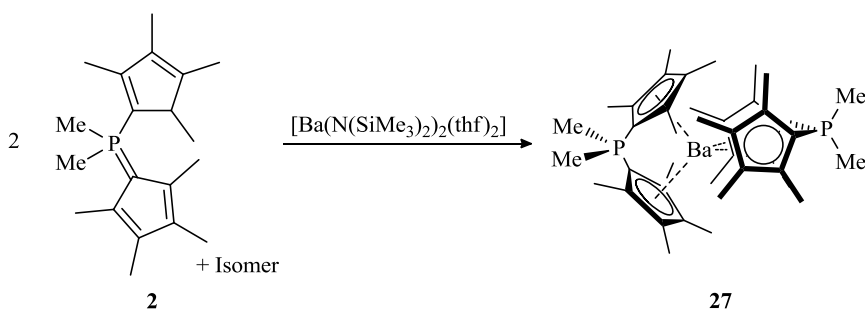
Die Ba-C-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.963(2) Å - 3.088(2) Å, womit beide Cp-Donoren als η^5 -koordiniert bezeichnet werden können. Vergleichbare beschriebene Barocene weisen entsprechende Bindungslängen von 2.84 Å - 2.95 Å ($[\text{Cp}^*_2\text{Ba}]$),^[54] 2.97 Å - 3.20 Å ($[\{\text{Me}_2\text{P}(2\text{-Me-4-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2\}\text{Ba}(\text{thf})_3]\text{BPh}_4$)^[8] und 3.00 Å - 3.44 Å ($[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\}\text{Ba}(\text{thf})_4]$)^[55] auf. Die P-C_{Cp}-Bindungslängen (1.779(2) Å und 1.776(2) Å) sind erwartungsgemäß kürzer als die der P-Methyl-Einfachbindungen (1.800(2) Å und 1.807(2) Å) und zeigen einen gewissen Doppelbindungscharakter. Während der Winkel zwischen den Cp-Ebenen E1 und E2 aufgrund des größeren Ionenradius des Ba^{2+} -Ions, verglichen mit $\text{Ca}^{2+}/\text{Yb}^{2+}$ in den analogen Komplexen **24** und **26**, deutlich größer ist, ragt das Bariumion nur minimal weniger aus den Cp-Ebenen. Auch im vorliegenden Komplex wird eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Ba^{2+} -Ion und einer Methyl-Gruppe des Hexamethyldisilazanids – erkennbar an dem kurzen Ba1-C24-Abstand (3.251(2) Å) – beobachtet. Agostische Wechselwirkungen sind für Barium-Amido-Komplexe literaturbekannt.^[56]

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **25**.

C1-P1	1.800(2)	Ba1-C3	3.045(2)
C2-P1	1.807(2)	Ba1-C4	3.057(2)
C3-P1	1.779(2)	Ba1-C5	3.050(2)
C12-P1	1.776(2)	Ba1-C6	3.041(2)
C3-C4	1.448(2)	Ba1-C7	3.030(2)
C4-C5	1.399(2)	Ba1-C12	2.963(2)
C5-C6	1.417(2)	Ba1-C13	3.009(2)
C6-C7	1.403(2)	Ba1-C14	3.085(2)
C3-C7	1.447(2)	Ba1-C15	3.088(2)
C12-C13	1.440(2)	Ba1-C16	3.014(2)
C13-C14	1.406(3)	Ba1-N1	2.585(2)
C14-C15	1.417(2)	Ba1-C24	3.251(2)
C15-C16	1.404(2)		
C12-C16	1.440(2)	C1-P1-C2	100.6(1)
		C1-P1-C3	112.1(1)
P1-C3-Cp _{zentr.}	159.7(1)	C1-P1-C12	109.7(1)
P1-C12-Cp _{zentr.}	165.4(1)	C2-P1-C3	111.3(1)
E1-E2	77.5	C2-P1-C12	110.5(1)
		C3-P1-C12	112.1(1)

E1 und E2: Ebenen, die durch die Cp-Fragmente aufgespannt werden, die an Ba1 koordinieren.

Inspiziert von Arbeiten der Gruppe um BRINTZINGER wurde die Synthese weiterer Barium-Komplexe mit CpPCp-Ligandsystem untersucht. Die Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(2\text{-Me-4-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2\}_2\text{Ba}]$ und $[\{\text{Me}_2\text{P}(2\text{-Me-4-}t\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2\}\text{Ba}]\text{I}$ sollte auf den Cp[#]-substituierten Liganden übertragen werden. So konnte der homoleptische Barium-Komplex **27** durch Umsetzung eines Äquivalents Barium-Präkursor mit zwei Äquivalenten Ligand **2** unter zweifacher Amineliminierung in quantitativer Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Daten unterscheiden sich, mit Ausnahme der nicht vorhandenen Hexamethylsilazanid-Funktionalität, kaum von denen des Barium-Amido-Komplexes **25**.



Schema 23: Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}_2\text{Ba}]$ (**27**) unter zweifacher Amineliminierung.

Da mittels NMR-Spektroskopie keine Informationen über die Haptizitäten der Cp[#]-Funktionalitäten erhalten werden konnten und eine Vorhersage bei der Koordination von vier dieser sterisch anspruchsvollen, elektronenreichen Donoren schwierig ist, lag der Fokus auf einer röntgenkristallographischen Untersuchung des Komplexes. Einkristalle konnten aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit einem fehlgeordneten Molekül Benzol pro asymmetrischer Einheit und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül enthält eine zweizählige Drehsymmetrieachse. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Strukturparameter sind in Abbildung 20 und Tabelle 13

dargestellt. Die Ligand-Einheit ist mit einem Besetzungsverhältnis von 52:48 fehlgeordnet. Es ist lediglich die Form mit der stärkeren Besetzung abgebildet.

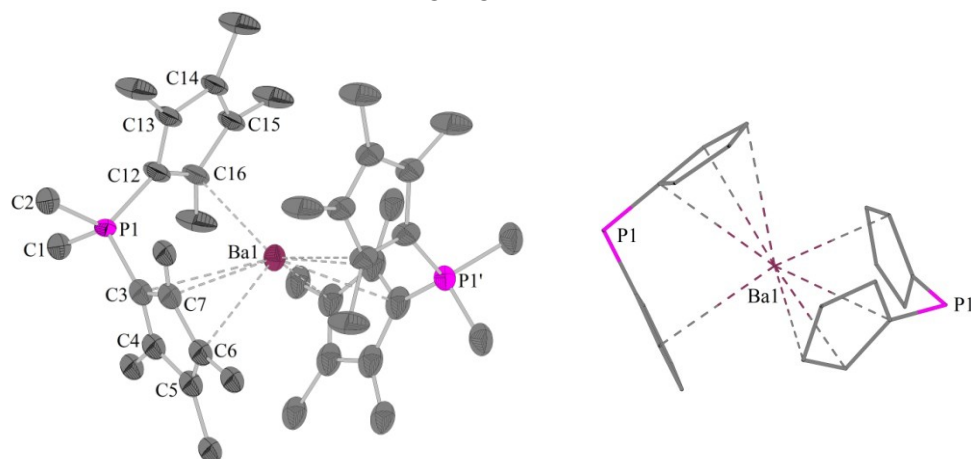


Abbildung 20: Molekülstruktur von **27** (links) und übersichtlichere Struktur in Stabform ohne Methylgruppen (rechts).

Während die Koordinationssphäre des Ba^{2+} -Ions im Amido-Komplex **25** relativ offen ist und neben der Koordination des CpPCp-Liganden und der Hexamethyldisilazanid-Funktionalität eine agostische Wechselwirkung mit einer Methylgruppe der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit beobachtet wird, resultiert aus der Koordination zweier Ligandeneinheiten im homoleptischen Barium-Komplex **27** eine sterisch überfrachtete Molekülstruktur. Obwohl die Liganden orthogonal zueinander stehen, werden von einer η^5 -Koordination, wie in **25**, abweichende Haptizitäten vorgefunden. Der Cp-Donor um C3-C7 weist Ba-C_{Cp} -Abstände von 2.994(15) Å bis 3.376(16) Å auf und der um C12-C16 Abstände von 3.050(24) Å bis 4.073(13) Å (vgl. **25**: 2.963(2) Å - 3.088(2) Å). Die längste in der Literatur beschriebene Ba-C-Bindungslängen zu einem Cp-Derivat beträgt 3.222(2) Å (in $[(\text{Flu})_2\text{Ba}(\text{pyridin})_3]$).^[57] Demnach kann in der vorliegenden Verbindung ein η^3 - und ein η^1 -koordinierender Cp-Ring formuliert werden.

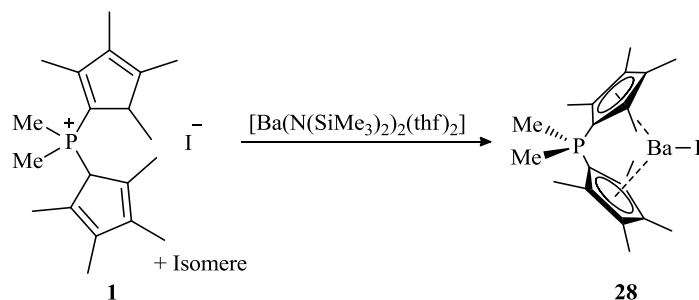
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **27**.

C1-P1	1.742(33)	Ba1-C3	3.076(23)
C2-P1	1.832(30)	Ba1-C4	3.312(23)
C3-P1	1.743(23)	Ba1-C5	3.376(16)
C12-P1	1.717(20)	Ba1-C6	3.188(14)
C3-C4	1.419(24)	Ba1-C7	2.994(15)
C4-C5	1.421(30)		
C5-C6	1.420(20)	Ba1-C12	3.261(23)
C6-C7	1.420(25)	Ba1-C13	3.890(15)
C3-C7	1.421(24)	Ba1-C14	4.073(13)
C12-C13	1.420(16)	Ba1-C15	3.604(16)
C13-C14	1.419(17)	Ba1-C16	3.050(24)
C14-C15	1.420(16)		
C15-C16	1.421(21)	C1-P1-C2	99.7(11)
C12-C16	1.420(22)	C1-P1-C3	110.7(12)
		C1-P1-C12	112.1(11)
P1-C3-Cp _{zentr.}	172.9(16)	C2-P1-C3	109.8(10)
P1-C12-Cp _{zentr.}	177.4(11)	C2-P1-C12	112.0(11)
E1-E2	80.6	C3-P1-C12	111.9(11)

E1 und E2: Ebenen, die durch die Cp-Fragmente aufgespannt werden, die an Ba1 koordinieren.

Die Diskussion der C-P-Bindungslängen ist aufgrund der niedrigen Qualität der Kristallstruktur nicht sinnvoll. Es ist jedoch der Trend erkennbar, dass der sterische Anspruch der Ligandeneinheiten zu einem größeren Winkel zwischen E1 und E2, verglichen mit **25**, führt, was mit kleineren Winkeln P1-C3-Cp_{zentr.} und P1-C12-Cp_{zentr.} einhergeht.

Das Barocen $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{BaI}]$ (**28**) wurde durch Umsetzung des Phosphoniumsalzes **1** mit $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ in 93%iger Ausbeute erhalten (s. Schema 24). Wie im Allgemeinen für Amineliminierungsreaktionen üblich, können die flüchtigen Nebenprodukte – hier zwei Äquivalente Hexamethyldisilazan – einfach abgetrennt werden.



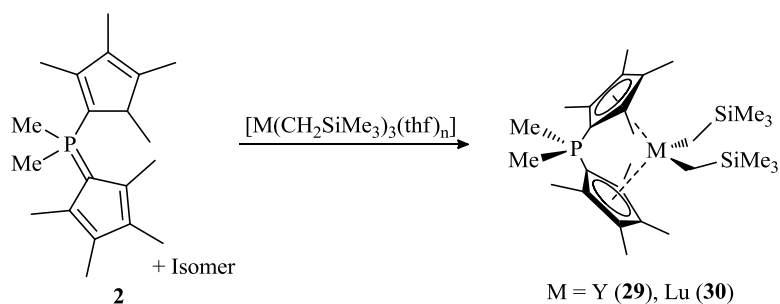
Schema 24: Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{BaI}]$ (**28**) unter zweifacher Amineliminierung.

Die NMR-spektroskopischen Daten (gemessen in C_7D_8) des Barium-Komplexes **28**, der auch als Iodo-verbücktes Dimer vorliegenden könnte, unterscheiden sich nicht signifikant von denen der beiden anderen Barocene **25** und **27**. Es wird kein koordinierendes Lösungsmittel detektiert. BRINTZINGER beschreibt eine verwandte Barium-Iodo-CpPCp-Spezies als kationisches Barocen-Derivat ($[\{\text{Me}_2\text{P}(2\text{-Me-4-tBu-C}_5\text{H}_2)_2\}_2\text{BaI}]$).^[9] Aufgrund der Löslichkeit dieser Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln und der Abwesenheit von Donorsolventien sollte die postulierte salzartige Struktur jedoch angezweifelt werden.

Während die Synthese der bisher beschriebenen Komplexe an literaturbekannte Metallocene mit ähnlichen Liganden angelehnt war, wurden dreiwertige Seltenerdmetalle in der CpPCp-Chemie bisher nur von RUFANOV mit den Liganden $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (**4**) und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp})(\text{FluH})$ (**10**) beschrieben.^[12] Der in diesem Kapitel diskutierte Ligand sollte in analoger Weise in einer Alkaneliminierung mit Seltenerdmetall-Alkyl-Präkursoren umgesetzt werden (s. Schema 25). In ersten Testreaktionen erfolgte die Umsetzung mit $[\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Y}$ ($n = 3$), Lu ($n = 2$)) im NMR-Maßstab in C_6D_6 . Dabei wurden jeweils Suspensionen erhalten. Folglich wurde zur Verbesserung der Löslichkeit etwas THF- d_8 zugefügt, woraufhin selektive Reaktionen durch ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{P}} = 4.5$ ppm für Y-Komplex **29**, 4.2 ppm für Lu-Komplex **30**) beobachtet wurden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen den für den metallierten Liganden oben beschriebenen Signalsatz sowie die Signale der CH_2SiMe_3 -Gruppen.

Das Yttrocen **29** konnte erfolgreich im größeren Maßstab reproduziert werden. Dafür wurde der Präkursor bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in THF vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung des Liganden **2** in Toluol versetzt. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur, Entfernen aller flüchtigen Substanzen im Feinvakuum, Waschen mit Hexan und erneuter Trocknung wurde **29** in 73%iger Ausbeute erhalten. Es stellte sich heraus, dass die Verbindung in Lösung bei Raumtemperatur nicht stabil ist, da trotz langer Trocknung in den NMR-Spektren SiMe_4 detektiert wird, was auf intra- oder

intermolekulare Deprotonierungen hinweist. Eine Lagerung des isolierten Komplexes bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist jedoch möglich.



Schema 25: Darstellung von $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ unter Alkaneliminierung ($\text{M} = \text{Y}$ (29), Lu (30)).

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer gesättigten Toluol-Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Strukturparameter sind in Abbildung 21 und Tabelle 14 dargestellt. Das Molekül enthält eine Spiegelebene, die durch die Kohlenstoffatome der Phosphor-gebundenen Methylgruppen und das Phosphoratom aufgespannt wird. Die Methylgruppen einer SiMe_3 -Funktionalität sind fehlgeordnet (60:40). Es ist lediglich die Form mit der stärkeren Besetzung abgebildet.

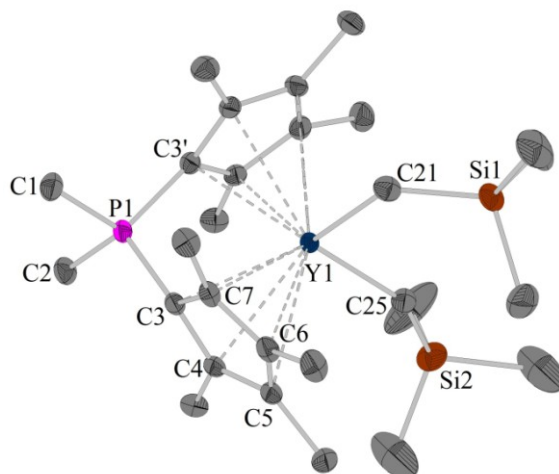


Abbildung 21: Molekülstruktur von 29.

Mit **29** wurde erstmals ein Phosphor-verbrücktes *ansa*-Metallocen eines dreiwertigen Seltenerdmetalls strukturell charakterisiert. Das Yttriumatom wird dabei von den beiden $\text{Cp}^\#$ -Donoren des Liganden sowie von zwei CH_2SiMe_3 -Gruppen koordiniert. Die $\text{Y}-\text{C}_{\text{Cp}}$ -Abstände liegen im Bereich von $2.632(3)\text{ \AA}$ bis $2.822(3)\text{ \AA}$, wobei die Kohlenstoffatome C3, C4 und C7, aufgrund der Nähe zur Phosphorbrücke, die kleinsten Werte zeigen. Die beobachteten Bindungslängen sind typisch für Yttrium-Komplexe mit η^5 -koordinierten Cp-Chelatliganden. Die Chelatisierung verhindert eine symmetrische Koordination des Cp-Derivats. Eine vergleichbare Verbindung wurde beispielsweise von HANGALY in der eigenen Arbeitsgruppe dargestellt. In dem *Constrained-Geometry*-Komplex $[\{\text{Ph}_2\text{PCp}^{\text{TM}}\text{N}^{\text{Dip}}\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ werden $\text{Y}-\text{C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslängen im Bereich von $2.599(3)\text{ \AA}$ - $2.831(3)\text{ \AA}$ beschrieben.^[58]

Die weiteren Strukturdaten entsprechen den Erwartungen. Auffällig ist die große Ähnlichkeit des Winkels zwischen den Ebenen E1 und E2 sowie der P1-C3-Cp_{zentr.}-Winkel zu den entsprechenden Winkeln in den Amido-Komplexen [$\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$] (M = Ca (**24**), Yb (**26**)). Der Grund liegt vermutlich in dem nur geringfügig kleineren Ionenradius des Y³⁺-Ions (102 ppm bei KZ 8)^[48] gegenüber den Ca²⁺/Yb²⁺-Ionen bei ungefähr gleichem sterischen Anspruch der Reste am Metallatom.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **29**.

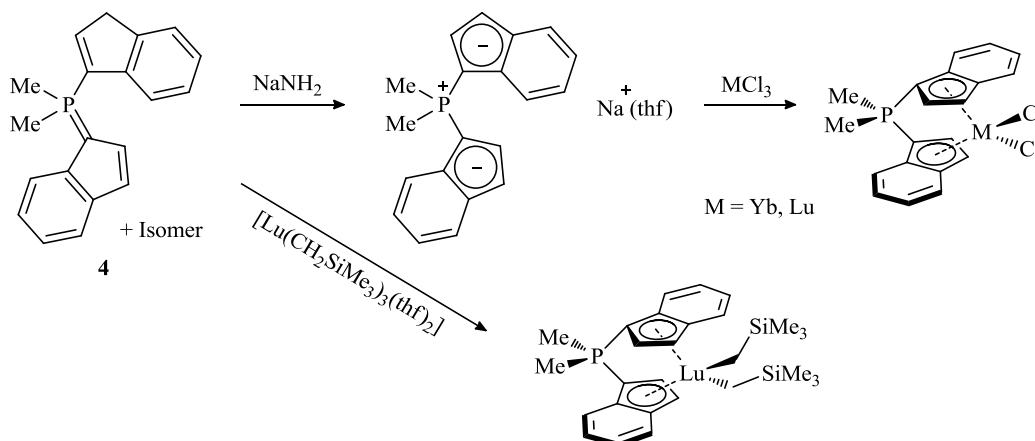
C1-P1	1.799(3)	Y1-C3	2.632(3)
C2-P1	1.801(4)	Y1-C4	2.708(3)
C3-P1	1.771(3)	Y1-C5	2.807(3)
C3-C4	1.456(3)	Y1-C6	2.822(3)
C4-C5	1.396(4)	Y1-C7	2.721(2)
C5-C6	1.430(3)	Y1-C21	2.437(4)
C6-C7	1.392(4)	Y1-C25	2.375(3)
C3-C7	1.445(3)		
		C1-P1-C2	102.8(2)
P1-C3-Cp _{zentr.}	161.5(2)	C1-P1-C3	111.9(1)
E1-E2	70.9	C2-P1-C3	111.3(1)
		C3-P1-C3'	107.7(2)

E1 und E2: Ebenen, die durch die Cp-Fragmente aufgespannt werden, die an Y1 koordinieren.

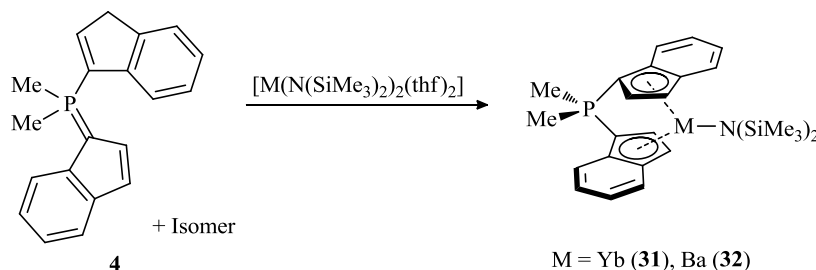
Die Darstellung von Komplexen des La(III) mit Ligand **2** unter Amineliminierung gelang hingegen nicht. Obwohl La(N(SiMe₃)₂)₃ eine höhere thermodynamische Basizität als die Amide der Erdalkalimetalle aufweist, wurde selbst bei hohen Temperaturen keine Deprotonierung des Liganden beobachtet. Vermutlich führen sterische Faktoren dazu, dass keine Präkoordination des Metalls an den Liganden stattfinden kann.

3.4 Metallierung von Me₂PInd(IndH)

RUFANOV setzte den von ihm etablierten Liganden Me₂PInd(IndH) (**4**) bereits erfolgreich in Metallierungen um (s. Schema 26). So stellte er einen Natrium-Komplex dar, der in einer Salzeliminierung zu [$\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{MCl}_2$] (M = Yb, Lu) transmetalliert wurde. Zudem konnte er in einer Alkaneliminierungsreaktion [$\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] durch Umsetzung des Liganden mit [$\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2$] erhalten.

Schema 26: Von RUFANOV dargestellte Komplexe mit Ligand **4**.^[12]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Synthesen der Verbindungen zunächst reproduziert und optimiert. Darauf aufbauend sollte die Bandbreite an dargestellten Komplexen erweitert werden. So wurde neben den bereits erwähnten Zugangswegen zu Komplexen von **4** die Amineliminierungsroute evaluiert. Dabei wurden erste Untersuchungen mit Ba- und Yb(II)-Amid-Präkursoren im NMR-Maßstab durchgeführt.

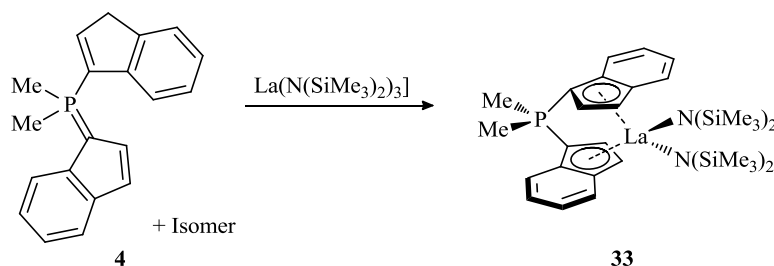


Schema 27: Darstellung von $[\{Me_2P(Ind)_2\}M(N(SiMe_3)_2)_2]$ (M = Yb (**31**), Ba (**32**)) unter Amineliminierung.

Um eine ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, musste in beiden Ansätzen THF- d_8 zugegen sein. Bereits die erste NMR-spektroskopische Untersuchung, direkt nach der Zusammengabe der Edukte, zeigte eine selektive Umsetzung. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Yb(II)- und Ba-Komplexes ist jeweils ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = -11.9$ ppm (**31** in THF- d_8) und -6.9 ppm (**32** in Tol- d_8 /THF- d_8 2:1) detektierbar. In den 1H -NMR-Spektren werden neben dem Signal der Hexamethyldisilazanid-Protonen und dem Dublett für die Phosphor-gebundenen Methylgruppen sechs Multipletts mit einem Integral von jeweils zwei für die chemisch und magnetisch äquivalenten Indenyliden-Substituenten gefunden. In Übereinstimmung damit werden im ^{13}C -NMR-Spektrum neun Signale für die Indenyliden-Einheiten detektiert, die jeweils mit dem Phosphoratom koppeln.

Die Signalaufspaltungen sowie die chemischen Verschiebungen des Liganden in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind in allen in diesem Kapitel diskutierten Komplexen erwartungsgemäß sehr ähnlich und werden deshalb im Folgenden nicht mehr erwähnt.

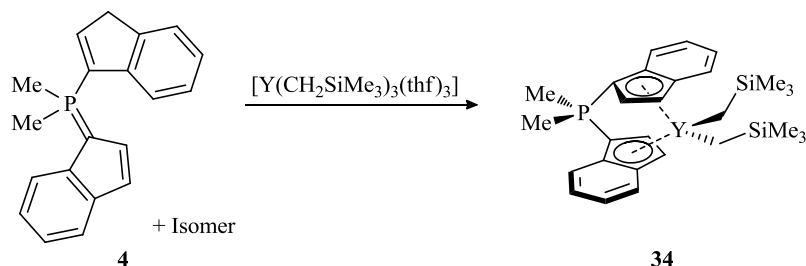
In Analogie zu den Umsetzungen des Liganden mit zweiwertigen Metall-Amid-Präkursoren wurde die Reaktion mit $La(N(SiMe_3)_2)_3$ zunächst im NMR-Maßstab durchgeführt. Dabei wurde der CpPCp-La-Bisamido-Komplex **33** erhalten, dessen THF- d_8 -Lösung tiefgrün ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für **33** ein Singulett bei $\delta_P = -12.0$ ppm detektiert.



Schema 28: Darstellung von $[\{Me_2P(Ind)_2\}La(N(SiMe_3)_2)_2]$ (**33**) unter Amineliminierung.

Die Darstellung im größeren Maßstab wurde in Toluol/THF durchgeführt, woraufhin **33** nach der Aufarbeitung in einer Ausbeute von 71% als grüner Feststoff erhalten wurde.

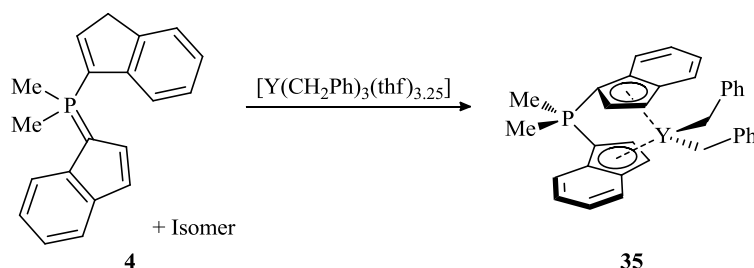
An die Synthese des von RUFANOV im NMR-Maßstab dargestellten, oben beschriebenen Lu-Bisalkyl-Komplexes anknüpfend wurde Ligand **4** mit dem Y-Präkursor $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ in THF- d_8 zur Reaktion gebracht. In einem Versuch im NMR-Maßstab wurde die sofortige Umsetzung zu Komplex **34** beobachtet ($\delta_P = -12.2$ ppm). Ähnlich wie bei La-Komplex **33** zeigte die Reaktionslösung eine grüne Farbe.



Schema 29: Darstellung von $[\{Me_2P(Ind)_2\} Y(CH_2SiMe_3)_2]$ (**34**) unter Alkaneliminierung.

Die Reproduktion im größeren Maßstab lieferte den Bisalkyl-Komplex **34** in 86%iger Ausbeute.

Abschließend wurde Ligand **4** mit $[Y(CH_2Ph)_3(thf)_{3,25}]$ in THF- d_8 umgesetzt. Auch hier konnte eine selektive Reaktion beobachtet werden ($\delta_P = -12.5$ ppm). Unter Eliminierung eines Äquivalents Toluol wird der Bisbenzyl-Komplex **35** erhalten. In diesem Fall zeigt die Reaktionslösung eine orange Farbe.

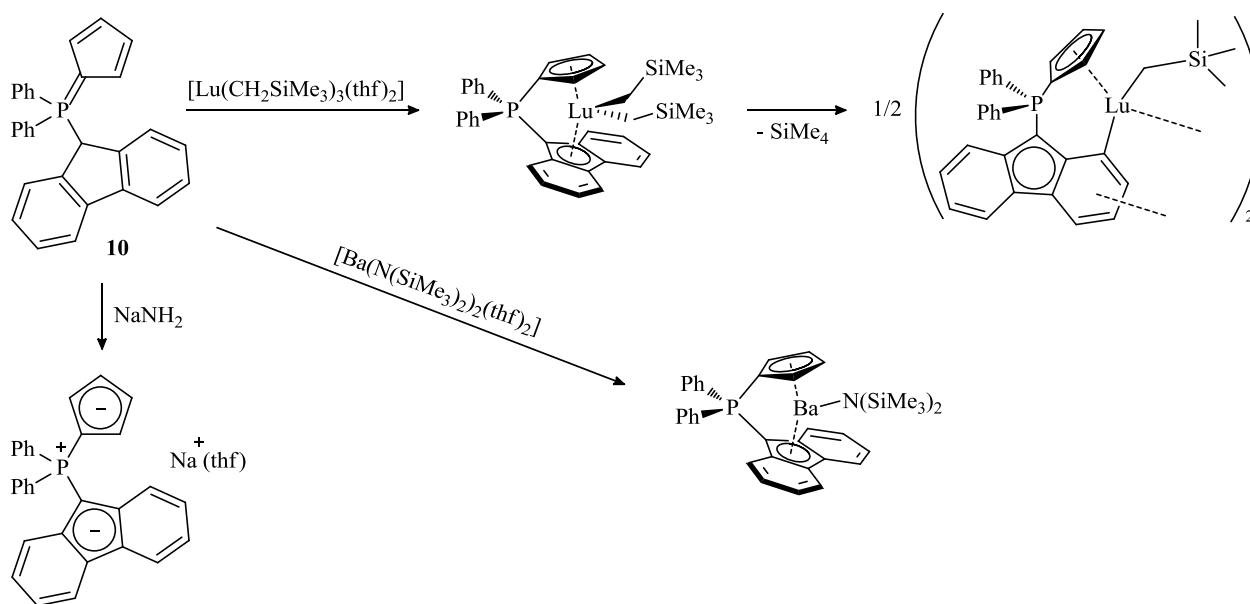


Schema 30: Darstellung von $[\{Me_2P(Ind)_2\} Y(CH_2Ph)_2]$ (**35**) unter Eliminierung von Toluol.

3.5 Metallierung von $Ph_2P(Cp^H)(FluH)$

Der Ligand $Ph_2P(Cp)(FluH)$ (**10**) wurde ebenfalls erstmals von RUFANOV dargestellt und metalliert. In Schema 31 sind die bisher beschriebenen Komplexe mit Ligand **10** gezeigt. So konnten durch die Umsetzungen des Neutralliganden mit $NaNH_2$ der Natrium-Komplex und mit $[Ba(N(SiMe_3)_2)_2(thf)_2]$ unter Amineliminierung der entsprechende Ba-Amido-Komplex erhalten werden. Die Reaktion mit dem reaktiven Lutetium-Trisalkyl-Präkursor $[Lu(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ führte unter Eliminierung eines Äquivalents $SiMe_4$ zunächst selektiv zum gewünschten Phosphor-verbrückten *ansa*-Metallozen-Bisalkyl-Komplex. Laut RUFANOV kann dieser monomere Komplex bei 80 °C unter Eliminierung eines weiteren Äquivalents $SiMe_4$ in die dimere Spezies überführt werden. In Folge der intramolekularen Deprotonierung des 2- $C_{13}H_8$ -Kohlenstoffatoms ist eine Koordination beider Cp-Derivate einer Ligandeneinheit aus sterischen Gründen nicht mehr möglich, weshalb die Ligandeneinheit eines weiteren Komplexmoleküls zur elektronischen Absättigung des Lutetiumatoms dient und die dimere Molekülstruktur resultiert. Die Verbindung wurde röntgenkristallographisch untersucht. Jedes Lutetiumatom bildet dabei je eine σ -Bindung zu einer CH_2SiMe_3 -Gruppe sowie zum 2- $C_{13}H_7$ -

Kohlenstoffatom aus und wird von einer Cp-Einheit sowie einer C₆H₃-Einheit des Nachbarmoleküls koordiniert.

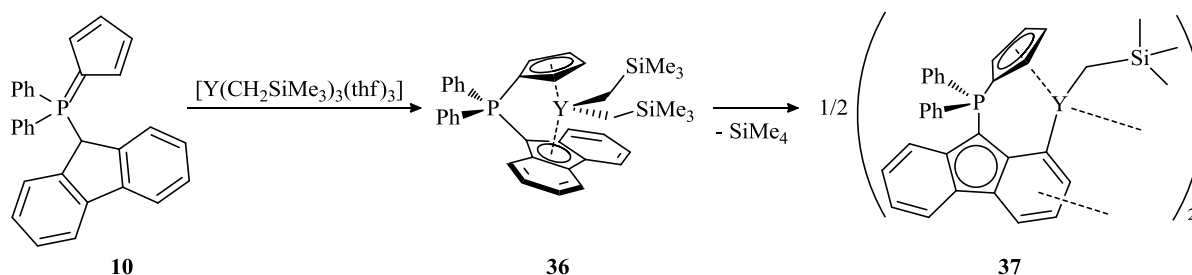


Schema 31: Von RUFANOV dargestellte Komplexe mit Ligand **10**.^[12]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Ergebnisse reproduziert werden. So konnten die erhaltenen Ergebnisse für den Natrium- sowie den Barium-Komplex erfolgreich im größeren Maßstab durchgeführt werden. Das Hauptaugenmerk lag jedoch auf der Untersuchung der äußerst reaktiven Seltenerdmetall-Bisalkyl-Spezies. So wurde das Metallatom variiert, um den Einfluss des Ionenradius auf die Stabilität des Komplexes zu beobachten. Die Umsetzung des Liganden erfolgte mit $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$. Das Y^{3+} -Ion des Präkursors weist, verglichen mit Lu^{3+} , einen größeren Ionenradius auf. Zudem werden theoretische Berechnungen, die zur Aufklärung des Mechanismus der intramolekularen Deprotonierung von RUFANOV und Kooperationspartnern durchgeführt werden, aufgrund der nicht vorhandenen *f*-Elektronen stark vereinfacht.

Um den in Schema 32 dargestellten Reaktionsverlauf beobachten zu können, wurde die Reaktion zunächst im NMR-Maßstab in C₆D₆/THF-d₈ (6:1) durchgeführt. In diesem Lösungsmittelgemisch ist eine gute Löslichkeit aller Reaktanden gegeben. Es wurden nach verschiedenen Reaktionszeiten ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen aufgenommen, die die vollständige Umsetzung des Liganden **10** und die Bildung zweier Spezies zeigten ($\delta_P = -1.2$ ppm und 1.2 ppm). Im Laufe der Zeit vergrößerte sich das Signal bei -1.2 ppm, während das bei 1.2 ppm abnahm. Folglich wurde darauf geschlossen, dass zunächst gebildeter monomerer Komplex **36** mit der Zeit zum dimeren Komplex **37** reagiert. Dies geschieht, anders als für den Lutetium-Komplex beschrieben, bereits bei Raumtemperatur.

In einem weiteren NMR-Versuch in C₆D₆ ohne THF-d₈-Zusatz wurde die Bildung eines mikrokristallinen Niederschlags beobachtet, der nach der Separation in THF-d₈ untersucht wurde und sich als **37** herausstellte. Aus unpolaren Lösungsmitteln fällt die dimere Spezies selektiv aus, während der monomere Komplex **36** in Lösung bleibt.



Schema 32: Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp})(\text{C}_{13}\text{H}_7)\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**37**) unter zweifacher Alkaneliminierung.

Die Reaktion wurde zudem im größeren Maßstab in Toluol durchgeführt, wobei nach wenigen Minuten ein farbloser Niederschlag von **37** beobachtet werden konnte. Nach 16 h des Rührens wurde der Niederschlag separiert, gewaschen und getrocknet. Der dimere Komplex **37** wurde in 35%iger Ausbeute und sehr guter Reinheit erhalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum, gemessen in THF-d_8 , wird ein Singulett beobachtet ($\delta_{\text{P}} = -1.7$ ppm). Mithilfe von 2D-NMR-spektroskopischen Methoden konnten alle Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnet werden, wobei die Integralverhältnisse der CH_2SiMe_3 -Gruppe zu ausgewählten, nicht überlagerten, aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum die Bildung von **37** eindeutig belegen. Die mäßige Ausbeute kann vermutlich durch längere Reaktionszeiten oder Erhitzen der Reaktionslösung erhöht werden.

Für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Einkristalle wurden mehrere Tage nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung aus der NMR-Probe erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem mehrfach fehlgeordneten Molekül Benzol pro asymmetrischer Einheit und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Das Molekül enthält ein Inversionszentrum.

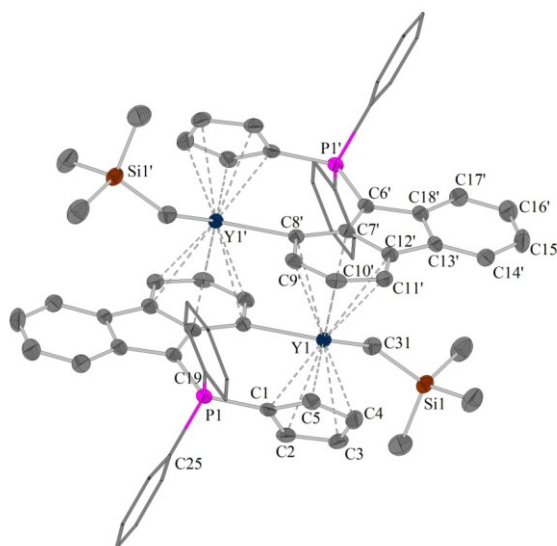


Abbildung 22: Molekülstruktur von **37**. Die Phenylringe am Phosphoratom wurden der Übersicht halber in vereinfachter Stabform dargestellt.

Die Molekülstruktur ist vergleichbar mit der des von RUFANOV beschriebenen dimeren Lutetium-Analogons. Auch hier bildet jedes Yttriumatom je eine σ -Bindung zur CH_2SiMe_3 -Gruppe sowie zum 2- C_{13}H_7 -Kohlenstoffatom aus und wird von einer Cp-Funktionalität sowie der C_6H_3 -Einheit des benachbarten Liganden koordiniert, wodurch – wie auch bei den anderen CpPCp-SEM(III)-

Komplexen – eine formale Koordinationszahl von acht resultiert. Die P-C-Bindungslängen zu den Cp-Derivaten unterscheiden sich deutlich. Die Länge der Bindung zum Cp^H-Donor ist mit 1.771(4) Å im üblichen Bereich für eine Einfachbindung mit Doppelbindungsanteilen. Die P-C-Bindung zur Fluorenyliden-Einheit ist hingegen deutlich kürzer (1.739(4) Å). Anders als in den bisher beschriebenen *ansa*-Metalloccenen koordiniert das Metallatom nicht an die C₅-Einheit, sondern an eine anellierte C₆-Einheit, wodurch die P-C_{Flu}-Bindung deutlich höheren Doppelbindungscharakter aufweist. Die Y-C_{Cp}-Bindungslängen differieren nur minimal (2.666(3) Å bis 2.699(4) Å) und liegen in dem Bereich, der für η^5 -koordinierte, ungehinderte Cyclopentadienylidene üblich ist (vgl. [Cp*₂Y(CH₂Ph)(thf)]: d(Y-C_{Cp}) im Bereich von 2.674(7) Å bis 2.743(6) Å).^[59] Die Y-C-Abstände zum C₆H₃-Fragment des Fluorenylidens unterscheiden sich deutlich stärker und zeigen Werte von 2.712(4) Å bis 2.931(4) Å. Es liegt eine unsymmetrische η^6 -Koordination vor, die in wenigen Beispielen in der Literatur Erwähnung findet. Eine Verbindung, in der η^6 -Aren-Y-Kontakte beschrieben werden, ist der dimere Komplex $\{[1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NCH}_2t\text{Bu})_2]\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{OEt})_2\}_2$, in dem die Y-C_{Aren}-Abstände Werte von 2.689(4) Å bis 2.997(4) Å aufweisen.^[60]

Der Vergleich der C-C-Bindungslängen der beiden anellierten Benzolringe des Fluorenylidens zeigt, aufgrund der geringeren Elektronendichte, erwartungsgemäß leicht größere Werte für den Ring, der an das Yttriumatom koordiniert.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **37**.

C1-P1	1.771(4)	Y1-C1	2.669(4)
C6-P1	1.739(4)	Y1-C2	2.695(4)
C19-P1	1.813(4)	Y1-C3	2.699(4)
C25-P1	1.810(4)	Y1-C4	2.666(3)
C1-C2	1.429(6)	Y1-C5	2.679(3)
C2-C3	1.390(7)	Y1-C7'	2.931(4)
C3-C4	1.416(7)	Y1-C8'	2.828(4)
C4-C5	1.398(6)	Y1-C9'	2.712(4)
C1-C5	1.428(6)	Y1-C10'	2.760(4)
C7-C8	1.433(6)	Y1-C11'	2.812(5)
C8-C9	1.416(5)	Y1-C12'	2.874(4)
C9-C10	1.408(6)	Y1-C31	2.376(4)
C10-C11	1.392(6)	C1-P1-C6	114.4(2)
C11-C12	1.398(5)	C1-P1-C19	106.3(2)
C7-C12	1.445(6)	C1-P1-C25	107.9(2)
C13-C14	1.392(6)	C6-P1-C19	112.0(2)
C14-C15	1.376(6)	C6-P1-C25	107.9(2)
C15-C16	1.387(6)	C19-P1-C25	108.1(2)
C16-C17	1.373(7)	P1-C1-Cp _{zentr.}	176.3(3)
C17-C18	1.410(5)	P1-C6-Cp _{zentr.}	171.7(3)
C13-C18	1.415(5)	E1-E2	54.3

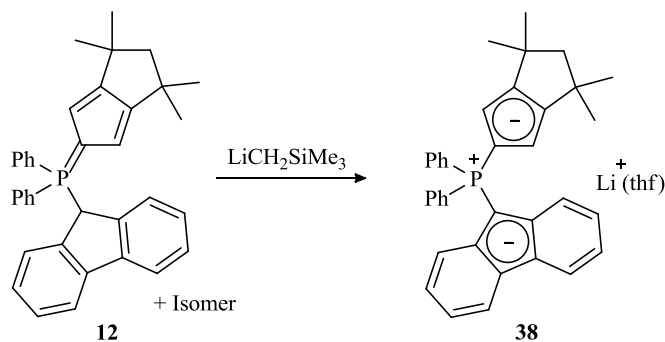
E1 und E2: Ebenen, die durch das Cp-Fragment und die C₆-Einheit aufgespannt werden, die an Y1 koordinieren.

Die in den *ansa*-Metalloccenen beobachtete – durch die Chelatisierung bedingte – Spannung innerhalb des Liganden, die dazu führt, dass das Phosphoratom aus der Ebene der koordinierenden Cp-Derivate herausragt, ist in **37** nicht vorhanden. Der vorliegende Ligand koordiniert zwar auch chelatartig, allerdings ist die Geometrie nicht so extrem eingeschränkt wie durch die *ansa*-Metalloccen-artige Koordination. Die Phosphoratome liegen annähernd in den Cp-Ebenen, was durch die Winkel P1-C1-Cp_{zentr.} (176.3(3)°) und P1-C6-Cp_{zentr.} (171.7(3)°) beschrieben wird. Der Winkel zwischen den Ebenen

E1 und E2, die durch das Cp-Fragment und die C₆-Einheit aufgespannt werden, die an Y1 koordinieren, beträgt 54.3° und ist damit um ca. 20° kleiner als in den oben beschriebenen *ansa*-Metallocenen. Auch hier kann dies mit der nicht vorhandenen *ansa*-Chelatisierung begründet werden, die den kleineren E1-E2-Winkel erlaubt.

3.6 Metallierung von Ph₂PCpTM(FluH)

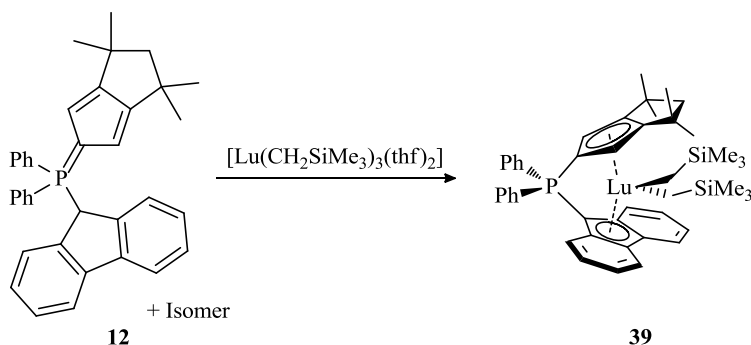
Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals dargestellte Ligand Ph₂PCpTM(FluH) (**12**) wurde ebenfalls in Metallierungsreaktionen untersucht. Dabei stellte sich die Frage, inwiefern sich die Substitution des Cp^H-Donors durch den sterisch anspruchsvollen CpTM-Donor auf die Komplexeigenschaften auswirkt. Zunächst wurde die Lithiierung mit LiCH₂SiMe₃ im NMR-Maßstab nach Schema 33 in THF-d₈ durchgeführt. Dabei wurde selektiv Lithium-Komplex **38** erhalten. Die Verbindung wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Im ³¹P-NMR-Spektrum wurde ein Signal bei $\delta_P = -0.4$ ppm erhalten und das ⁷Li-NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei $\delta_{Li} = -1.1$ ppm. Auch die weiteren NMR-spektroskopischen Daten belegen die Metallierung von **12**.



Schema 33: Darstellung von [$\{Ph_2P(Cp^{TM})(Flu)\}Li(thf)$] (**38**).

Die Reproduktion im größeren Maßstab gelang durch Umsetzung des Liganden mit *n*BuLi in Diethylether, wobei Komplex **38** nach der Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

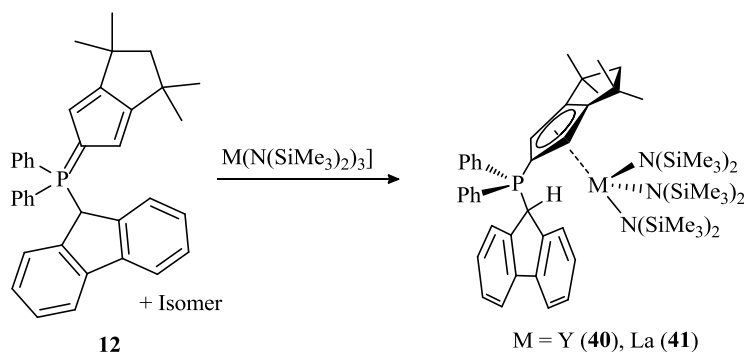
Als nächstes wurde Ligand **12** in Alkaneliminierungsreaktionen mit dreiwertigen Seltenerdmetall-Alkylen des Yttriums und Lutetiums umgesetzt. Dabei sollte beobachtet werden, ob, wie bei den Umsetzungen von Ph₂PCp^H(FluH) (**10**) mit SEM-Alkylen, eine zweifache Deprotonierung unter Dimerisierung stattfindet.



Schema 34: Darstellung von [$\{Ph_2P(Cp^{TM})(Flu)\}Lu(CH_2SiMe_3)_2$] (**39**) unter Alkaneliminierung.

In einer Reaktion im NMR-Maßstab wurde Ligand **12** mit $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ in C_6D_6 umgesetzt. Die Probe wurde NMR-spektroskopisch untersucht und zeigte nach 15 Minuten die selektive Bildung der Bis-Alkyl-Spezies **39** ($\delta_{\text{P}} = -0.1$ ppm). Die Verbindung ist allerdings nicht stabil. Während der 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchung über Nacht bildeten sich zahlreiche neue Spezies. In späteren Messungen wurden weitere Zersetzungsprodukte detektiert. Eine analoge Umsetzung mit dem entsprechenden Yttrium-Präkursor verlief unselektiv. Ob sich, wie bei Ligand **10**, Dimere in Folge einer intramolekularen Deprotonierung bilden, kann nicht ausgeschlossen werden.

Abschließend wurde versucht, Ligand **12** unter Amineliminierung zu metallieren. Zu diesem Zweck wurde **12** mit $\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}$) in Toluol- d_8 umgesetzt. Auch diese Reaktionen wurden im NMR-Maßstab durchgeführt.

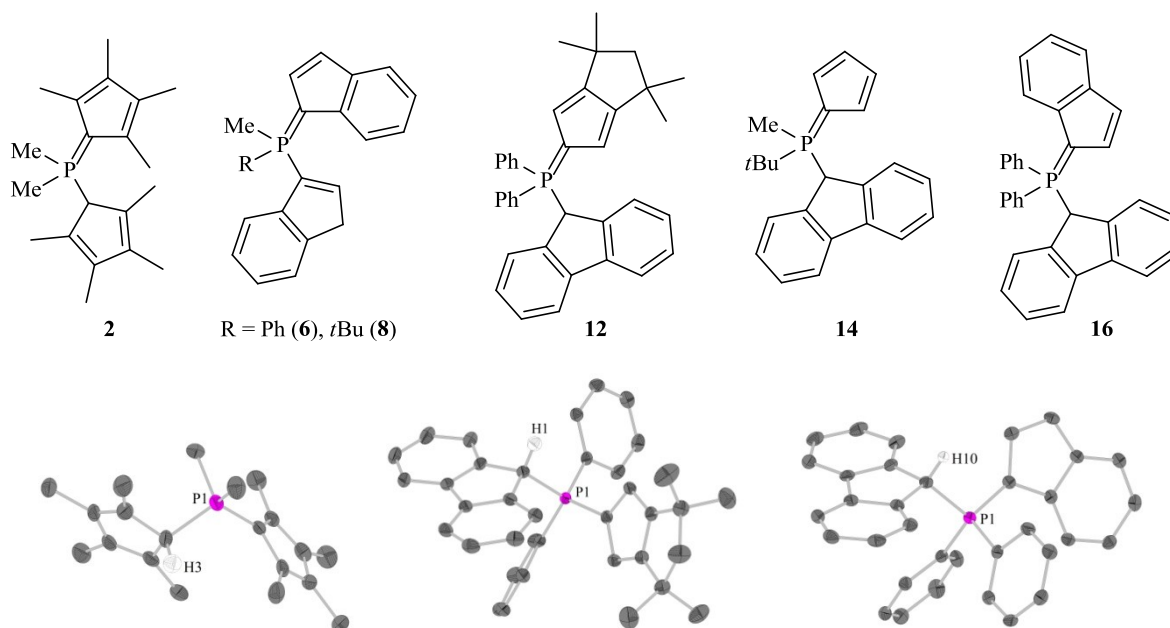


Schema 35: Darstellung der Addukte $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ ($\text{M} = \text{Y}$ (**40**), La (**41**)).

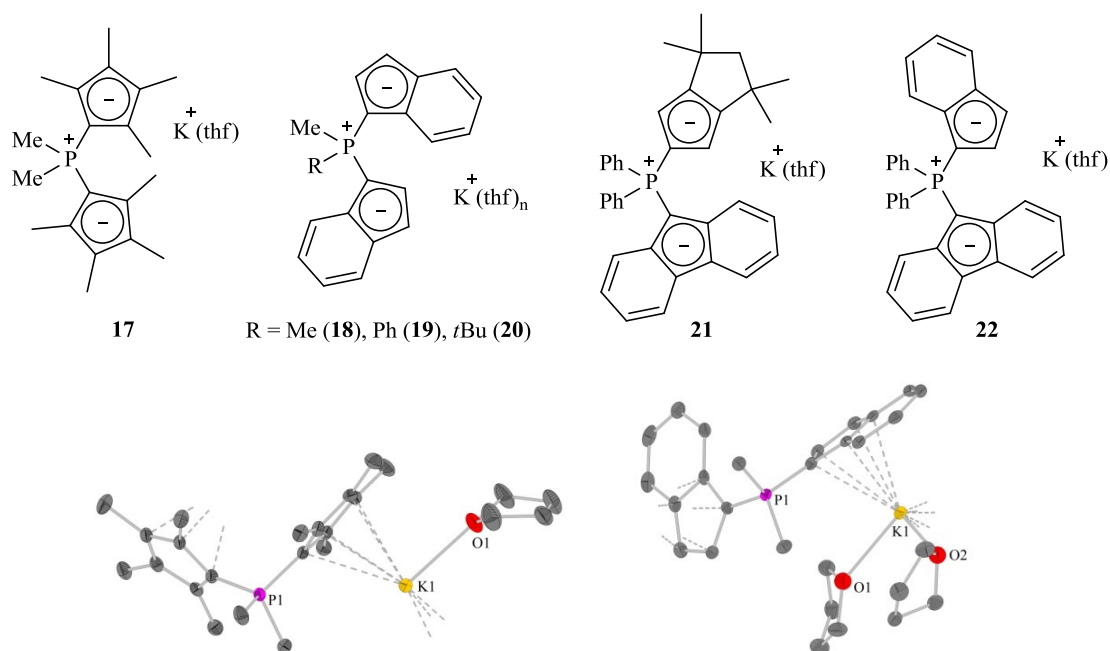
Es wurden jeweils Lösungen erhalten, die ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigten. Überraschenderweise stimmte die chemische Verschiebung der Signale in beiden Spektren exakt überein ($\delta_{\text{P}} = 11.8$ ppm). Zudem wird für metallierte CpPCp-Liganden ein weiter Hochfeldverschobenes Signal erwartet. Nach Betrachtung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde deutlich, dass keine Deprotonierung stattgefunden hatte. Die Signale in den Spektren können eindeutig Isomer **12A** des Neutralliganden zugeordnet werden – Isomer **12B** ist nicht mehr vorhanden (vgl. Schema 15). Offensichtlich bilden sich die in Schema 35 gezeigten Addukte **40** und **41**. Überraschend ist die absolute Identität der Spektren der Addukte und des Isomers **12A**. Das Metallatom beeinflusst weder chemische Verschiebungen noch Kopplungskonstanten der Ligandatome. Selbst bei höheren Temperaturen wird keine Deprotonierung beobachtet. Anstelle dessen werden zahlreiche neue Spezies im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert.

4 Zusammenfassung

Zur Darstellung neuer CpPCp-Liganden für den Einsatz in Phosphor-verbrückten *ansa*-Metallocenen wurden zwei Syntheserouten verfolgt, in denen die Cp-Synthons entweder als Nukleophil in Form von MCp oder als Elektrophil in Form von (CpH)Br eingeführt werden. Über diese Routen wurde eine Vielzahl neuer, verschieden-substituierter Cyclopentadienylden-Phosphoran-Liganden zugänglich, die in der Regel in zwei tautomeren Formen vorliegen.

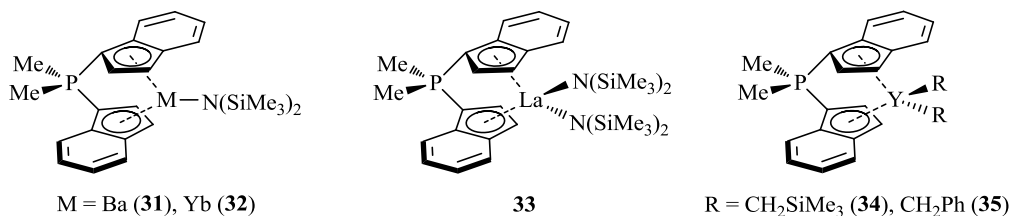


Die Liganden bzw. deren Phosphoniumsalz-Vorläufer $[R^1R^2P(Cp^XH)(Cp^YH)]Hal$ (Hal = Br, I) konnten durch Umsetzungen mit KH in die entsprechenden Kalium-Komplexe **17-22** überführt werden.

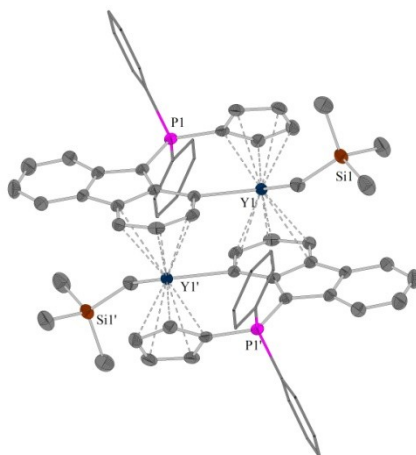
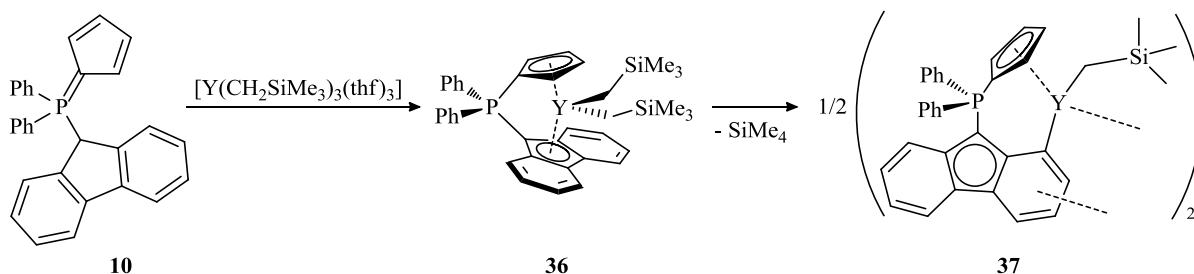


Verbindungen **17** und **18** konnten röntgenkristallographisch untersucht werden. Dabei zeigten die Molekülstrukturen polymere Ketten, die aus der Koordination zweier Cp-Derivate benachbarter

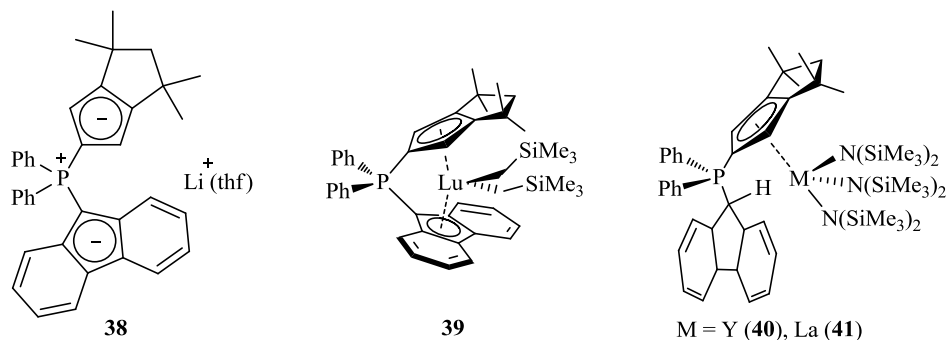
Weiterhin wurde die Metallierung des Bisindenyl-Liganden $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (**4**) untersucht. So gelang auch hier die Darstellung von Komplexen der zweiwertigen Metalle Barium (**31**) und Ytterbium (**32**) durch Umsetzung des Liganden mit den entsprechenden Amid-Präkursoren unter Amineliminierung. Komplexe der dreiwertigen Seltenerdmetalle konnten über die Amin- sowie die Alkaneliminierungsroute zugänglich gemacht werden. Dafür wurde Ligand **4** mit $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ und $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_{3,25}]$ zur Reaktion gebracht, wobei die C_2 -symmetrischen Komplexe **33**, **34** und **35** erhalten wurden.



Bei der Reaktion des Cp/Flu-substituierten Liganden **10** mit $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ein interessanter Reaktionsverlauf beobachtet. Der zunächst gebildete C_s -symmetrische Bis-Alkyl-Komplex **36** reagiert bei Raumtemperatur unter Eliminierung von SiMe_4 selektiv zu **37**. Es findet eine CH-Aktivierung am Sechsring der Fluoren-Funktionalität statt, die zu der intramolekularen Deprotonierung führt. In Folge dessen bildet sich eine dimere Spezies, in der jedes Yttriumatom je eine σ -Bindung zur Fluoren-Funktionalität sowie einer CH_2SiMe_3 -Gruppe aufweist und zudem von einem Cp-Substituenten sowie einem anellierten Benzolring der Fluoren-Einheit des benachbarten Liganden koordiniert ist. Der Cp-Ring ist dabei η^5 -koordiniert, während die Aren-Einheit eine unsymmetrische η^6 -Koordinat ion realisiert.



Schließlich wurde das Reaktionsverhalten des sterisch anspruchsvollen Cp^{TM} /Flu-substituierten Liganden **12** evaluiert. Die Metallierungen mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ im NMR-Maßstab und $n\text{BuLi}$ im Labormaßstab führten zum entsprechenden Lithium-Komplex **38**. Die Darstellung eines C_s -symmetrischen *ansa*-Metallocens des Lutetiums gelang über die Alkaneliminierungsroute. Allerdings ist auch der Lu-Bisalkyl-Komplex **39** nicht stabil und reagiert bei Raumtemperatur zu nicht aufgeklärten Folgeprodukten. Bei der Umsetzung von Ligand **12** mit Amid-Präkursoren des Yttriums und Lanthans wurde keine Deprotonierung beobachtet. Da jedoch, anders als für den freien Liganden, der in zwei Tautomeren vorliegt, nur noch eines der Isomere detektiert werden kann, wird die Bildung der Addukt-Komplexe **40** und **41** angenommen.



Das Hauptziel dieses Kapitels – die Darstellung Phosphor-verbrückte *ansa*-Metallocene der dreiwertigen Seltenerdmetalle – wurde erfüllt. Allerdings gestaltete sich die Synthese zum Teil schwierig. Abhängig vom Ligandensystem mussten individuelle Syntheserouten ausgearbeitet werden. Besonders die Bisalkylkomplexe stellten sich als äußerst reaktiv heraus. So wurden in vielen Fällen intra- oder intermolekulare Deprotonierungen unter Eliminierung von SiMe_4 beobachtet. Ausführliche Reaktivitätsuntersuchungen oder Versuche zur katalytischen Aktivität konnten daher mit den CpPCp-SEM(III)-Verbindungen nicht durchgeführt werden. Somit war auch kein Vergleich mit den etablierten Silylen-verbrückten *ansa*-Metallocenen der Gruppe 4 möglich. Allerdings wurde Yb(II)-Amido-Komplex **26** in katalytischen Reaktionen getestet (s. Kapitel V).

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Synthesen mit hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in SCHLENK-Apparaturen durchgeführt, die bei 160 °C im Trockenschrank gelagert, heiß zusammengesetzt, im FV abgekühlt und nach dem Abkühlen mit Argon befüllt worden waren. Das verwendete Argon (Ar 5.0, Fa. AIR LIQUID bzw. PRAXAIR) wurde mit Hilfe einer mit Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) und einer mit SOLVONA (Al_2O_3/Na , DR. BILGER UMWELTCONSULTING) gefüllten Trockensäule von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit. Der Vakuum-Schutzgasrechen der Firma NORMAG war mit einer Drehschieberölpumpe der Firma PFEIFFER (Modell Duo 10 M, Enddruck ca. $2 \cdot 10^{-3}$ bar) und einem Druckmessgerät der Fa. VACUUMBRAND (Modell VAP-5) ausgestattet.

Das Abwiegen und die Probenvorbereitung für die analytische Charakterisierung sowie die Lagerung der hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Stoffe erfolgte in *Gloveboxen* der Fa. BRAUN (Typ MB 150 B-G bzw. Lab Master 130) unter Stickstoffatmosphäre (N_2 5.0, Fa. AIR LIQUID bzw. PRAXAIR).

Die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach Standardmethoden unter Inertgasatmosphäre getrocknet und zur Absolutierung in Säulen über Aluminiumoxid / Molekularsieb 4 Å / R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert.^[61] Deuterierte Lösungsmittel wurden mit Na/K-Legierung ($THF-d_8$, C_6D_6 , $Tol-d_8$) oder mit Molekularsieb 4 Å ($CDCl_3$, $DMSO-d_6$) getrocknet und über Molekularsiebsieb 4 Å gelagert.

5.2 Analytische und spektroskopische Methoden

5.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Spektrometern aufgenommen:

BRUKER DPX 250: 1H (250.1 MHz), ^{13}C (62.9 MHz), ^{31}P (101.3 MHz).

BRUKER AVANCE 300: 1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz), ^{19}F (282.4 MHz), ^{31}P (121.5 MHz).

BRUKER DRX 400: 1H (400.0 MHz), 7Li (155.4 MHz), ^{11}B (128.4 MHz), ^{13}C (100.6 MHz), ^{19}F (376.3 MHz), ^{31}P (161.9 MHz), ^{119}Sn (149.1 MHz).

BRUKER DRX 500: 1H (500.2 MHz), ^{13}C (125.8 MHz), ^{31}P (202.5 MHz).

BRUKER AVANCE 500: 1H (500.2 MHz), ^{13}C (125.8 MHz), ^{31}P (202.5 MHz).

Alle aufgeführten ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sind 1H -Breitband-entkoppelt. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm relativ zu 1-molarer, wässriger Lithiumhydroxid-Lösung (7Li), Tetramethylsilan (1H , ^{13}C), 15%iger Lösung von $[BF_3 \cdot Et_2O]$, in $CDCl_3$ (^{11}B), Trichlorfluormethan (^{19}F), 85%iger Phosphorsäure (^{31}P) bzw. $SnMe_4$ (^{119}Sn) angegeben. Die Kopplungen zwischen zwei Kernen X und Y mit dem Kernspin $\frac{1}{2}$ über n Bindungen werden durch die Kopplungskonstante $^nJ_{XY}$ (Einheit Hz) beschrieben. Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders beschrieben, standardmäßig bei 300 K aufgenommen.

Die Kalibration der ^1H - und ^{13}C -Spektren erfolgte mittels der Restprotonensignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel (s. Tabelle 16).^[62]

Tabelle 16: Verwendete Lösungsmittel und ihre chemischen Verschiebungen (relativ zu TMS).

	CDCl_3	DMSO-d^6	C_6D_6	Tol-d_8	THF-d_8
^1H / ppm	7.26	2.50	7.15	2.08	1.72 / 3.58
^{13}C / ppm	77.0	39.4	128.0	20.4	25.3 / 67.2

Die ^7Li -, ^{11}B -, ^{19}F -, ^{31}P -, und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden extern kalibriert.

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte über 2D-NMR-Experimente (COSY, HMQC, HMBC). Für die Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, bs = breites Singulett, dd = Dublett von Dublett.

5.2.2 Infrarotspektroskopie

Die Proben wurden in Substanz an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Typs *Alpha-P* (Fa. BRUKER) unter Inertgasatmosphäre vermessen. Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms OPUS 6.5.^[63] Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (Einheit cm^{-1}) angegeben. Zur Charakterisierung der Intensität der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark.

5.2.3 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Analysen wurden in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Chromatographie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Elektrospray-Ionisations (ESI) Massenspektren wurden an einem LTQ-FT-Spektrometer der Fa. THERMO FISCHER SCIENTIFIC aufgenommen. Als Protonenquelle und Transportmittel wurde Acetonitril (HPLC-grade) verwendet. Die Messung von Elektronenstoß-Ionisations (EI) Massenspektren erfolgte an einem MAT95-Spektrometer der Fa. FINNIGAN.

Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in der *Glovebox* vorbereitet. Die ermittelten Molekülmassen eines spezifischen Molekülfragments sind als Verhältnis der Masse zur Ladung m/z des Signals mit der größten natürlichen Häufigkeit angegeben. Für die angegebenen Massen stimmte die gefundene Isotopenverteilung mit der berechneten – im Rahmen allgemeingültiger Toleranzen – überein.

5.2.4 Elementaranalyse

Elementaranalytische Untersuchungen wurden in der zentralen Serviceabteilung für Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Der Gehalt der Elemente C, H und N wurde durch Verbrennungsanalyse mittels eines CHN-Rapid Elementaranalysators der Fa. HERAEUS oder eines CHN/S vario MICROcube der Fa. ELEMENTAR bestimmt. Proben luft- und/oder

hydrolyseempfindlicher Substanzen wurden unter Inertgasatmosphäre auf einer Microgrammwaage in Zinntiegel eingewogen und kaltverschweißt zur Analyse bereitgestellt. Unempfindliche Proben wurden durch das Servicepersonal an Luft abgewogen. Der Chloridgehalt wurde argentometrisch bestimmt, wobei der Umschlagspunkt potentiometrisch ermittelt wurde. Maßlösungen wurden durch Einwaage der Proben in der Glovebox und Hydrolyse an Luft für das Servicepersonal vorbereitet. In allen Fällen erfolgen die Angaben in Gewichtsprozent.

Große Abweichungen von berechneten Werten, vor allem bei empfindlichen, Metall-haltigen Verbindungen werden auf unvollständige Verbrennung aufgrund der Bildung stabiler Carbide zurückgeführt.

5.2.5 Kristallstrukturanalyse

Die Auswahl geeigneter Einkristalle, ihre Präparation sowie die Vermessung erfolgten in der zentralen Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Die Messung der Einkristallröntgendiffraktogramme erfolgte an Flächendetektorsystemen (IPDS / IPDS-II / IPDS 2T, Fa. STOE) oder einem „fixed chi“ Flächendetektordiffraktometersystem des Typs D8 Quest der Fa. BRUKER bei 100 K durch Dr. K. HARMS, M. MARSCH und R. RIEDEL. Als Strahlenquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (IPDS / IPDS-II / IPDS 2T, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) oder eine *Microfocus Source* der Fa. INCOATEC (D8 Quest, Mo-K α -Strahlung). Sammlung, Indizierung und Integration der Reflexe erfolgten bei Verwendung der STOE-Systeme mittels der IPDS Software Programme implementiert in der X-Area^[64] Programmsuite oder bei Verwendung des BRUKER-Systems mittels der Programmsuite APEX2^[65] und wurden ebenfalls vom Servicepersonal durchgeführt. Absorptionskorrekturen erfolgten semi-empirisch (*multiscan* Methode).^[66] Mithilfe der Programmsuite WinGX^[67] wurden die Kristallstrukturen gelöst und verfeinert. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden verwendet (Sir-92,^[68] Sir-97,^[69] Sir-2002,^[70] Sir-2004^[71]). Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL-97.^[72] Sämtliche nicht Wasserstoff-Atome wurden in ihren Koordinaten anisotrop verfeinert. Die Positionen Kohlenstoff-gebundener Protonen wurden unter Einbeziehung der Elektronendichte und Torsionswinkel berechnet und isotrop verfeinert. Zur Überprüfung und Validierung der Kristallstrukturen wurde das Programm PLATON verwendet.^[73] Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mithilfe des Programms DIAMOND 3.0.^[74] In den Abbildungen sind die Auslenkungsellipsoide für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden lediglich Wasserstoffatome dargestellt, die zum Verständnis der Struktur beitragen. Auch wurde auf die Abbildung von Kristallsolvens und fehlgeordneter Gruppen mit geringerer Besetzung verzichtet. Zur besseren Übersicht wurden in einigen Strukturen vereinzelte Gruppen in Stabform dargestellt.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen sind im kristallographischen Anhang (Kap. VII) zu finden.

5.3 Ausgangsverbindungen

Kommerziell erhältliche Ausgangsstoffe wurden, soweit nicht anders erwähnt, von den Firmen ACROS, SIGMA-ALDRICH, FLUKA und MERCK bezogen. Lithiumorganyle wurden von der Fa.

ROCKWOOD LITHIUM zur Verfügung gestellt. Seltenerdmetallsalze wurden von der Fa. CHEMPUR bezogen oder von den Firmen ROCKWOOD LITHIUM und NEO PERFORMANCE MATERIALS zur Verfügung gestellt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt:

$[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})_2]\text{I}$ (1),^[11] $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$,^[75] $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$,^[76] $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})$,^[77] $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})$,^[3b] $\text{Ph}_2\text{P}(\text{IndH})$,^[7] $\text{Li}(\text{IndH})$,^[7] $\text{Li}(\text{FluH})$,^[78] $\text{Na}(\text{Cp}^{\text{H}})$,^[79] $t\text{BuPCl}_2$,^[80] $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$,^[13] $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$,^[81] $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$,^[80] $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ und $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$.^[82]

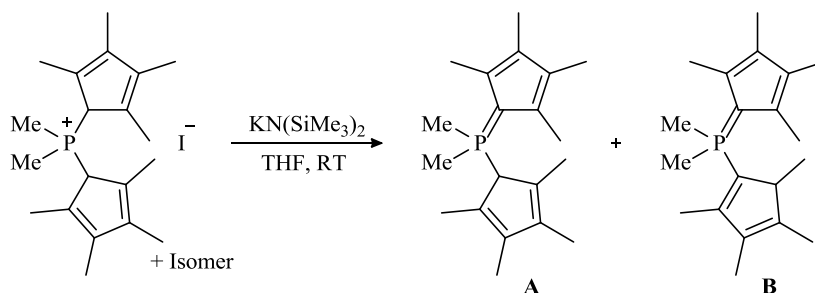
Folgende Verbindungen wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

$[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$,^[83] $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_{3,25}]$.^[84]

Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen von Lithiumorganylen und Grignard-Reagenzien wurden durch Titration mit *sec*-Butanol gegen 1,10-Phenanthrolin als Indikator bestimmt.^[85]

5.4 Darstellung der CpPCp-Liganden und ihrer Vorstufen

5.4.1 Darstellung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{Cp}^{\text{H}})$ (2)



365 mg $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})_2]\text{I}$ (0.83 mmol, 1.05 eq) und 157 mg $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.79 mmol, 1.00 eq) wurden in 12 mL THF suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Es wurde zentrifugiert, der Überstand dekantiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Feinvakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Es wurden 230 mg (0.76 mmol, 96%) eines gelben Feststoffs erhalten. Aus der Hexan-Waschlösung konnten bei -30°C Einkristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, C_6D_6): Isomer A: $\delta = 1.14$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.6$ Hz, 6H, PMe_2); 1.47 (s, 6H, 3,4- HC_5Me_4); 1.51 (d, 6H, $^4J_{\text{HP}} = 2.9$ Hz, 2,5- HC_5Me_4); 2.38 (s, 6H, überlagert mit dem Signal zweier C_5Me_4 -Gruppen von Isomer B, 3,4- C_5Me_4); 2.45 (s, 6H, 2,5- C_5Me_4); 3.25 (d, $^2J_{\text{HP}} = 21.0$ Hz, 1H, 1- HC_5Me_4) ppm. Isomer B: $\delta = 0.75$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, 2- HC_5Me_4); 1.35 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz, 3H, PMeMe); 1.39 (s, 6H, 4- HC_5Me_4); 1.42 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.0$ Hz, 3H, PMeMe); 1.53 (s, 3H, 5- HC_5Me_4); 1.58 (m, 3H, 3- HC_5Me_4); 2.39 (s, 6H, überlagert mit dem 3,4- C_5Me_4 -Signal von Isomer A, 3,4- C_5Me_4); 2.48 (s, 6H, 2,5- C_5Me_4); 2.56-2.62 (m, 1H, 2- HC_5Me_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): Isomer A: $\delta = 11.1$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, 2,5- HC_5Me_4); 11.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59.6$ Hz, PMe_2); 12.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, 2,5- C_5Me_4); 13.3 (s, 3,4- HC_5Me_4); 15.0 (s, 3,4- C_5Me_4); 59.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 36.1$ Hz, 1- HC_5Me_4); 73.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100.5$ Hz, 1- C_5Me_4); 117.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.2$ Hz, 3,4- C_5Me_4); 120.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.3$ Hz, 2,5- C_5Me_4); 131.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz, 2,5- HC_5Me_4); 140.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, 3,4- HC_5Me_4) ppm. Isomer B: $\delta = 10.4$ (s, 4- HC_5Me_4); 11.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, 5- HC_5Me_4); 12.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$

= 2.6 Hz, 2,5- C_5Me_4); 12.7 (d, $^4J_{CP}$ = 4.6 Hz, 3- HC_5Me_4); 14.7 (s, 3,4- C_5Me_4); 15.1 (s, 2- HC_5Me_4); 15.8 (d, $^1J_{CP}$ = 60.1 Hz, $PMeMe$); 16.7 (d, $^1J_{CP}$ = 61.4 Hz, $PMeMe$); 52.5 (d, $^2J_{CP}$ = 11.8 Hz, 2- HC_5Me_4); 73.7 (d, $^1J_{CP}$ = 109.7 Hz, 1- C_5Me_4); 117.3 (d, $^3J_{CP}$ = 15.7 Hz, 3,4- C_5Me_4); 119.6 (d, $^2J_{CP}$ = 17.9 Hz, 2,5- C_5Me_4); 128.3 (über HMBC lokalisiert, unter Lösungsmittelpeak, 1- HC_5Me_4); 135.9 (d, $^2J_{CP}$ = 14.0 Hz, 5- HC_5Me_4); 148.4 (d, $^3J_{CP}$ = 6.8 Hz, 3- HC_5Me_4); 159.1 (d, $^3J_{CP}$ = 11.3 Hz, 4- HC_5Me_4) ppm.

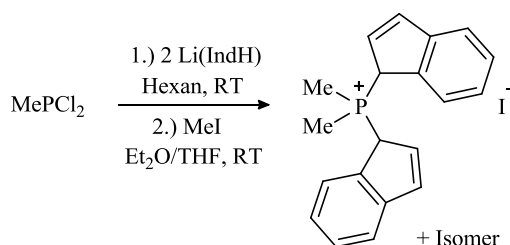
^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): δ = -11.0 (s, 33%, **B**); 1.2 (s, 66%, **A**) ppm.

HR-EI-MS: m/z = 302.2174; ber. für $[M]^+$: 302.2163.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{31}P$, 302.43 g/mol; ber. (gef.): C 79.43 (77.67), H 10.33 (10.32).

Die Deprotonierung wurde unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls erfolgreich in Toluol durchgeführt.

5.4.2 Darstellung von $[Me_2P(IndH)_2]I$ (**3**)

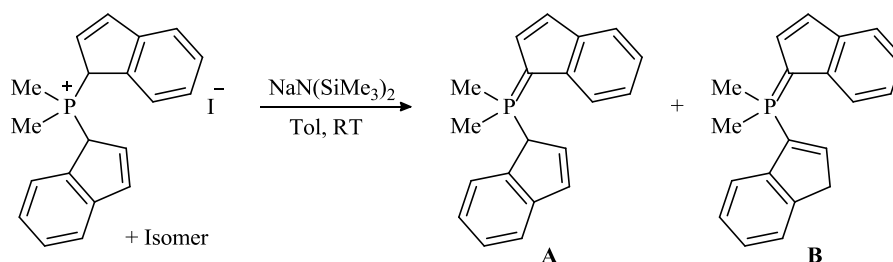


Nach einer modifizierten Vorschrift von RUFANOV^[12] wurden 3.41 g Li(IndH) (28.0 mmol, 2.0 eq) in 50 mL Hexan suspendiert und bei RT tropfenweise mit 1.2 mL $MePCl_2$ (14.0 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 2 h Rühren wurde über Celite[®] filtriert, mit Hexan gespült und das Filtrat im Feinvakuum eingengt. Der gelbliche Rückstand wurde in 50 mL THF/ Et_2O (1:1) gelöst und mit 2.0 mL MeI (31 mmol, 2.2 eq) versetzt. Nach 18 h Rühren bei RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 3.92 g (9.37 mmol, 67%) eines beigefarbenen Feststoffs erhalten.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.2 (s, 40%); 18.3 (s, 60%) ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit denen von RUFANOV überein und können im elektronischen Anhang eingesehen werden.

5.4.3 Darstellung von $Me_2P(Ind)(IndH)$ (**4**)



Nach einer modifizierten Vorschrift von RUFANOV^[12] wurden 2.00 g $[\text{Me}_2\text{P}(\text{IndH})_2]\text{I}$ (4.78 mmol, 1.0 eq) und 0.88 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (4.78 mmol, 1.0 eq) in 50 mL Toluol für 1 h gerührt. Das dunkelgrüne Reaktionsgemisch wurde über Celite[®] filtriert und das Filtrat im FV vollständig vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 1.34 g (4.61 mmol, 96%) eines grünen Feststoffs erhalten.

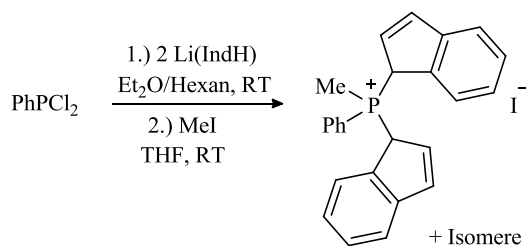
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.53 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.9 Hz, 3H, *PMeMe*, **A**); 1.83 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.9 Hz, 3H, *PMeMe*, **A**); 2.18 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.3 Hz, 6H, *PMe*₂, **B**); 3.52 (s, 2H, *CH*₂, **B**), 4.58 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 22.2 Hz, 1-Ind, **A**) ppm. Der aromatische Bereich kann aufgrund der Vielzahl aromatischer Protonen der Isomere und entsprechender Überlagerungen der Signale nicht ausgewertet werden.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3): Aufgrund der Vielzahl von Signalen nicht angegeben. Im elektronischen Anhang einsehbar.

³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ = -11.0 (s, 44%, **B**); 3.2 (s, 56%, **A**) ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit denen von RUFANOV überein.

5.4.4 Darstellung von $[\text{MePhP}(\text{IndH})_2]\text{I}$ (**5**)



321 mg $\text{Li}(\text{IndH})$ (2.63 mmol, 2.0 eq) wurden in einem Gemisch aus je 10 mL Et_2O und Hexan suspendiert und bei -40°C mit 0.18 mL PhPCl_2 (1.31 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 16 h wurde über Celite[®] filtriert, mit Et_2O gespült und das Filtrat im Feinvakuum auf ca. die Hälfte des Volumens eingeeengt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde mit 10 mL THF und 0.11 mL MeI (1.70 mmol, 1.3 eq) versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 495 mg (1.03 mmol, 79%) eines beige-farbenen Feststoffs erhalten. Die drei detektierten Isomere **A**, **B** und **C** wurden nicht weiter untersucht.

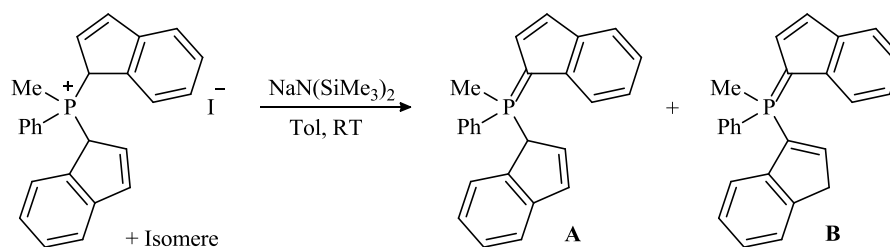
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.62 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.3 Hz, 3H, *PMePh*, **B**); 2.81 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.4 Hz, 3H, *PMePh*, **C**); 3.09 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.4 Hz, 3H, *PMePh*, **A**) ppm. Der aromatische Bereich kann aufgrund der Vielzahl aromatischer Protonen der drei Isomere und entsprechender Überlagerungen der Signale nicht ausgewertet werden.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl_3): Aufgrund der Vielzahl von Signalen nicht angegeben. Im elektronischen Anhang einsehbar.

³¹P-NMR (101.3 MHz, CDCl_3): δ = 3.9 (s, 54%, **A**); 16.7 (s, 18%, **B**); 17.9 (s, 24%, **C**) ppm.

HR-ESI-MS: m/z = 354.1453; ber. für $[\text{M}^+]$: 354.1454.

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_1\text{I}_1$, 480.32 g/mol; ber. (gef.): C 62.51 (61.63), H 4.62 (4.77).

5.4.5 Darstellung von MePhP(Ind)(IndH) (**6**)

170 mg $[\text{MePhP(IndH)}_2]\text{I}$ (0.35 mmol, 1.05 eq) und 62 mg $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.34 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 mL Toluol suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Es wurde über Celite[®] filtriert, mit Toluol gespült und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum vollständig entfernt. Es wurden 99 mg (0.28 mmol, 82%) eines grünen Feststoffs erhalten.

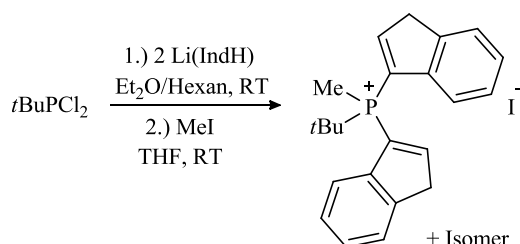
¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.86 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.7 Hz, 3H, PMePh , **A**); 1.67 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.1 Hz, 3H, PMePh , **B**), 2.80-2.84 (m, 2H, 3-Ind, **B**) ppm. Der aromatische Bereich kann aufgrund der Vielzahl aromatischer Protonen der Isomere und entsprechender Überlagerungen der Signale nicht ausgewertet werden.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C_6D_6): Aufgrund der Vielzahl von Signalen nicht angegeben. Im elektronischen Anhang einsehbar.

³¹P-NMR (161.9 MHz, C_6D_6): δ = -5.3 (s, 71%, **B**); 6.9 (s, 29%, **A**) ppm.

HR-EI-MS: m/z = 352.1374; ber. für $[\text{M}]^+$: 352.1381.

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{P}$, 352.41 g/mol; ber. (gef.): C 85.20 (83.49), H 6.01 (6.42).

5.4.6 Darstellung von $[\text{Me}(t\text{Bu})\text{P(IndH)}_2]\text{I}$ (**7**)

335 mg Li(IndH) (2.91 mmol, 2.0 eq) wurden in 20 mL $\text{Et}_2\text{O/Hexan}$ (1:1) suspendiert und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit 938 mg einer toluolischen $t\text{BuPCl}_2$ -Lösung (1.546 mmol/g, 1.45 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 16 h wurde über Celite[®] filtriert, mit Et_2O gespült und das Filtrat im Feinvakuum auf ca. die Hälfte des Volumens eingeeengt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde mit 10 mL THF und 0.12 mL MeI (1.90 mmol, 1.3 eq) versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 530 mg (1.15 mmol, 79%) eines beige-farbenen Feststoffs erhalten.

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum konnten nur die Signale des Hauptisomers sinnvoll zugeordnet werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.67 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 17.9 Hz, 9H, PMeCMe_3); 2.79 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.4 Hz, 3H, PMeCMe_3); 3.95 (s, 4H, 3-Ind); 7.03-7.16 (m, 4H, *H*Ind); 7.21-7.28 (m, 2H, *H*Ind); 7.54-7.59 (m, 2H, *H*Ind); 8.26-8.32 (m, 2H, 2-Ind) ppm.

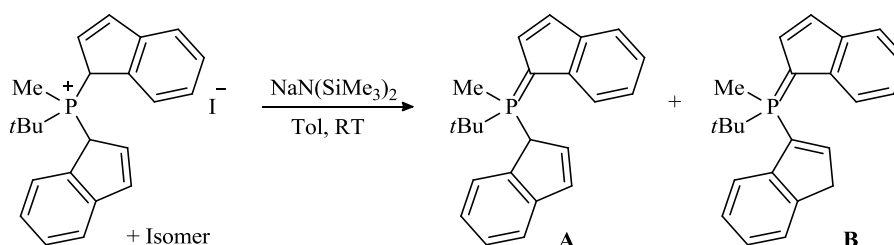
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 7.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 54.1 Hz, PMeCMe_3); 26.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 1.6 Hz, PMeCMe_3); 33.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 47.6 Hz, PMeCMe_3); 42.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.3 Hz, 3-Ind); 120.9 (s, CH-Ind); 124.8 (s, CH-Ind); 127.1 (s, CH-Ind); 127.4 (s, CH-Ind); 140.3 (d, J_{CP} = 11.4 Hz, C_q -Ind); 143.1 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, C_q -Ind); 155.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 8.6 Hz, 2-Ind) ppm. 1-Ind konnte nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, CDCl_3): δ = 17.7 (s, 75%); 40.1 (s, 25%) ppm.

HR-ESI-MS: m/z = 333.1767; ber. für $[\text{M}^+]$: 333.1766.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{P}_1\text{I}_1$, 460.33 g/mol; ber. (gef.): C 60.01 (61.55), H 5.69 (6.16).

5.4.7 Darstellung von $\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (**8**)



80 mg $[\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{HInd})_2]\text{I}$ (0.17 mmol, 1.05 eq) und 33 mg $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.17 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL Toluol suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Es wurde über Celite[®] filtriert, mit Toluol gespült und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum vollständig entfernt. Es wurden 57 mg (0.17 mmol, quantitativ) eines roten Feststoffs erhalten.

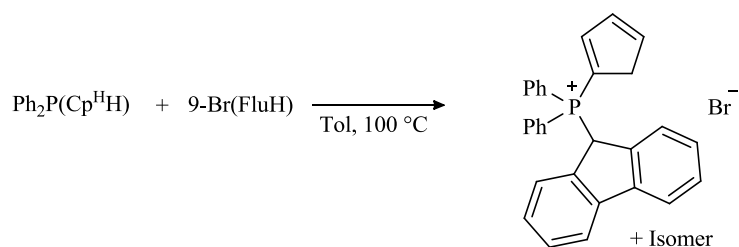
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.45 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 11.9 Hz, 3H, PMeCMe_3 , **B**); 0.72 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 16.0 Hz, 9H, PMeCMe_3 , **B**); 0.95 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 15.8 Hz, 9H, PMeCMe_3 , **A**); 1.38 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.1 Hz, 3H, PMeCMe_3 , **A**); 2.90 (br s, 2H, 3-Ind, **B**); 4.69 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 20.5 Hz, 1H, 1-Ind, **A**) ppm. Der aromatische Bereich kann aufgrund der Vielzahl aromatischer Protonen der Isomere und entsprechender Überlagerungen der Signale nicht ausgewertet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): Aufgrund der Vielzahl von Signalen nicht angegeben. Im elektronischen Anhang einsehbar.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6): δ = 10.0 (s, 50%, **B**); 27.9 (s, 50%, **A**) ppm.

HR-EI-MS: m/z = 332.1707; ber. für $[\text{M}]^+$: 332.1694.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{P}_1$, 332.42 g/mol; ber. (gef.): C 83.10 (76.50), H 7.58 (7.44).

5.4.8 Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})(\text{FluH})]\text{Br}$ (9)

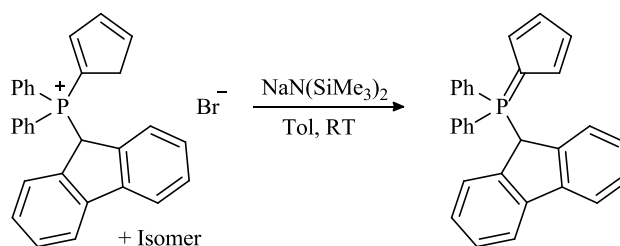
Nach einer modifizierten Vorschrift von RUFANOV^[12] wurden 257 mg $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})$ (1.03 mmol, 1.0 eq) und 277 mg 9-Br(FluH) (1.13 mmol, 1.1 eq) in 20 mL Toluol für 16 h bei 100 °C gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert und der Feststoff mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurden 410 mg (0.83 mmol, 80%) eines beige-farbenen Pulvers erhalten.

³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl_3): δ = 20.7 (s, 83%); 20.6 (s, 14%) ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit denen von RUFANOV überein und sind im elektronischen Anhang einsehbar.

HR-ESI-MS: m/z = 415.1607, ber. für $[\text{M}^+]$: 415.1610.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{PBr}$, 495.39 g/mol; ber. (gef.): C 72.73 (72.99), H 4.88 (4.97).

5.4.9 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (10)

Nach einer modifizierten Vorschrift von RUFANOV^[12] wurden 670 mg $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{FluH})(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})]\text{Br}$ (1.62 mmol, 1.0 eq) und 290 mg $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.62 mmol, 1.0 eq) in 20 mL Toluol für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert. Das Filtrat wurde im FV vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 570 mg (1.38 mmol, 85%) Produkt als gelbes Pulver erhalten. Kristalle wurden aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei RT erhalten.

¹H-NMR (400.0 MHz, C_7D_8): δ = 5.37 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 18.8 Hz, 1H, 9-HFlu); 6.27-6.32 (m, 2H, Cp); 6.34-6.40 (m, 2H, Cp); 6.82 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1,8-Flu); 6.94-7.01 (m, 4H, 2,7-Flu); 7.21-7.29 (m, 6H, *m*-Ph, *p*-Ph); 7.33-7.44 (m, 6H, *o*-Ph, 3,6-Flu); 7.59 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 2H, 4,5-Flu) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, C_7D_8): δ = 47.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 49.3 Hz, 9-Flu); 76.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 108.9 Hz, 1-Cp); 116.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 18.3 Hz, 3-Cp); 117.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 15.1 Hz, 2-Cp); 120.1 (s, 4,5-Flu); 125.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 85.8 Hz, *ipso*-Ph); 127.3 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.3 Hz, 2,7-Flu); 127.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, 1,8-Flu); 128.4 (s, 3,6-Flu); 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.8 Hz, *m*-Ph); 132.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, *p*-Ph); 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.0 Hz, *o*-Ph); 139.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4.1 Hz, 4a,4b-Flu); 142.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 4.6 Hz, 8a,9a-Flu) ppm.

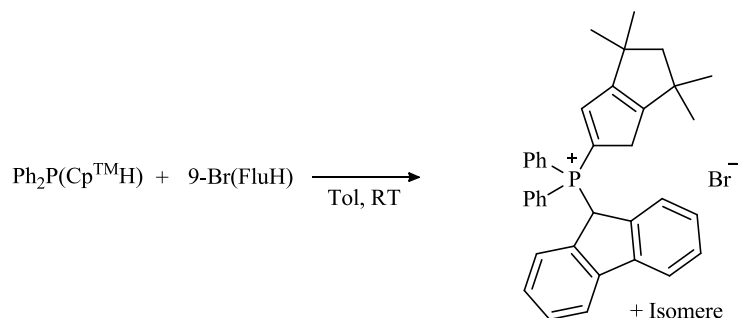
³¹P-NMR (121.5 MHz, Toluol): δ = 14.2 (s) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.7$ (s) ppm.

HR-EI-MS: $m/z = 414.1525$; ber. für $[\text{M}]^+$: 414.1537.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{P}_1$, 414.48 g/mol; ber. (gef.): C 86.93 (84.48), H 5.59 (5.86).

5.4.10 Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TMH}})(\text{FluH})]\text{Br}$ (11)



1.54 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TMH}})$ (4.45 mmol, 1.0 eq) und 1.09 g 9-Br(FluH) (4.45 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL Toluol für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert und der Feststoff mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurden 2.12 g (3.58 mmol, 80%) eines farblosen Pulvers erhalten.

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum konnten nur die Signale des Hauptisomers sinnvoll zugeordnet werden.

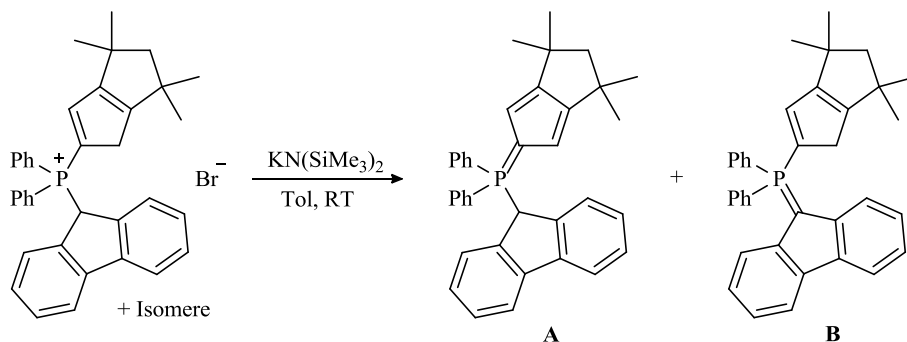
^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (s, 6H, Me_2C); 1.01 (s, 6H, Me_2C); 1.97 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}(\text{CMe}_2)_2$); 2.39 (br d, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, $\text{H}_2\text{C}_{\text{C}_5}$); 6.35 (dt, $^3J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, HC_{C_5}); 7.02-7.18 (m, 4H, 2,7 und 1,8-Flu); 7.29-7.38 (m, 2H, 3,6-Flu); 7.56-7.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, 4,5-Flu); 7.64-7.72 (m, 6H, *m*-Ph, *p*-Ph); 8.13 (d, $^2J_{\text{HP}} = 15.7$ Hz, 1H, 9-Flu); 8.35-8.44 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.7$ (s, CMe_2); 30.2 (s, CMe_2); 39.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, $\text{H}_2\text{C}_{\text{C}_5}$); 39.8 (s, CMe_2); 42.2 (s, CMe_2); 44.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 45.6$ Hz, 9-Flu); 61.0 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$); 115.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 93.0$ Hz, $\text{P}-\text{C}_{\text{C}_5}$); 120.3 (s, 4,5-Flu); 121.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 85.3$ Hz, *ipso*-Ph); 127.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, 1,8-Flu); 127.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, 2,7-Flu); 128.9 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, 3,6-Flu); 130.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, *m*-Ph); 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, *o*-Ph); 134.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, *p*-Ph); 136.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, 4a,4b-Flu); 142.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, 8a,9a-Flu); 151.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, HC_{C_5}); 155.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}_{\text{C}_5}\text{CMe}_2$); 170.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2-\text{C}_{\text{C}_5}\text{CMe}_2$) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.2$ (s, 90%); 22.6 (s, 5%); 35.3 (s, 5%) ppm.

HR-ESI-MS: $m/z = 511.2539$; ber. für $[\text{M}]^+$: 511.2549.

Elementaranalyse: $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{Br}_1\text{P}_1$, 591.56 g/mol; ber. (gef.): C 75.12 (74.24), H 6.13 (6.10).

5.4.11 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})$ (12)

600 mg $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}}\text{H})(\text{FluH})]\text{Br}$ (1.01 mmol, 1.05 eq) und 180 mg $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.97 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL Toluol für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert. Das Filtrat wurde im FV vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 471 mg (0.92 mmol, 95%) eines gelben Pulvers erhalten.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

¹H-NMR (400.0 MHz, C_7D_8): Isomer A: δ = 1.67 (s, 12H, Me_2C); 2.44 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}(\text{CMe}_2)_2$); 4.91 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 19.6 Hz, 1H, 9-Flu); 6.02 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 2.7 Hz, 2H, HC_{C_5}); 6.67-6.72 (m, 2H, 1,8-Flu); 6.75-6.82 (m, 4H, *m*-Ph); 6.86-6.93 (m, 4H, *p*-Ph, 2,7-Flu); 7.07-7.14 (m, 2H, 3,6-Flu); 7.33-7.40 (m, 4H, *o*-Ph); 7.44 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 4,5-Flu) ppm. Isomer B: δ = 1.03 (s, 6H, Me_2C); 1.04 (s, 6H, Me_2C); 1.93 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}(\text{CMe}_2)_2$); 3.05 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}_{\text{C}_5}$); 6.73 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 1,8-Flu); 6.91-6.98 (m, 4H, *m*-Ph); 7.03-7.06 (m, 2H, *p*-Ph); 7.07 (HC_{C_5} – über 2D-NMR detektiert); 7.15-7.20 (m, 2H, 2,7-Flu); 7.20-7.25 (m, 2H, 3,6-Flu); 7.53-7.60 (m, 4H, *o*-Ph); 8.40 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 2H, 4,5-Flu) ppm.

Die aromatischen Signale der Isomere sind zum Teil überlagert und wurden mithilfe von 2D-NMR-Spektren zugeordnet.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C_7D_8): Isomer A: δ = 33.4 (s, CMe_2); 39.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.4 Hz, CMe_2); 49.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 46.0 Hz, 9-Flu); 65.0 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$); 78.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 101.1 Hz, P-C_{C_5}); 105.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 15.0 Hz, HC_{C_5}); 120.0 (s, 4,5- C_{13}H_9); 126.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 85.8 Hz, *ipso*-Ph); 127.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.9 Hz, 2,7-Flu); 127.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, 1,8-Flu); 127.9 (s, 3,6-Flu vom Signal des Lösungsmittels verdeckt, mit Hilfe des HMQC lokalisiert); 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.5 Hz, *m*-Ph); 132.0 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph); 133.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 8.8 Hz, *o*-Ph); 139.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 4.1 Hz, 4a,4b-Flu); 142.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 4.6 Hz, 8a,9a-Flu); 146.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 18.0 Hz, $\text{CH-C}_{\text{C}_5}\text{CMe}_2$) ppm. Isomer B: δ = 29.8 (s, CMe_2); 30.3 (s, CMe_2); 37.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.0 Hz, $\text{H}_2\text{C}_{\text{C}_5}$); 40.2 (s, CMe_2); 42.2 (s, CMe_2); 53.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 131.6 Hz, 9-Flu); 61.4 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$); 116.6 (s, 1,8-Flu); 116.9 (s, 3,6-Flu); 120.4 (s, 4,5-Flu); 123.6 (s, 2,7-Flu); 129.2 (d, *m*-Ph) ein Signal von Lösungsmittel verdeckt; 132.3 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph); 133.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.6 Hz, *o*-Ph); 142.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 15.3 Hz, 8a,9a-Flu); 146.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.4 Hz, HC_{C_5}); 155.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.9 Hz, $\text{C}_{\text{C}_5}\text{CMe}_2$); 167.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.4 Hz, $\text{C}_{\text{C}_5}\text{CMe}_2$) ppm. 4a,4b-Flu, *ipso*-Ph und P-C_{C_5} wurden nicht detektiert.

³¹P-NMR (161.9 MHz, C_7D_8): δ = -1.8 (s, 27%, **B**); 11.9 (s, 73%, **A**) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C_6D_6): δ = -1.8 (s, 33%, **B**); 11.9 (s, 66%, **A**) ppm.

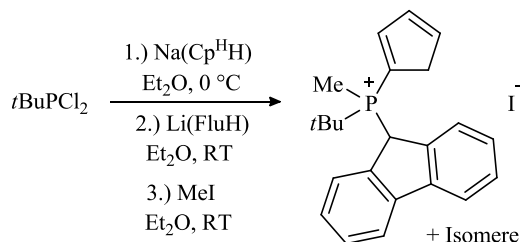
³¹P-NMR (101.3 MHz, THF-d_8): δ = -1.5 (s, 33%, **B**); 12.2 (s, 66%, **A**) ppm.

Eine Messung der Verbindung bei 100 °C in Toluol- d_8 zeigte keine Veränderung des Isomerenverhältnisses im ^{31}P -NMR-Spektrum, während die Signale im ^1H -NMR-Spektrum verbreitert waren.

HR-EI-MS: $m/z = 510.2478$, ber. für $[\text{M}]^+$: 510.2476.

Elementaranalyse: $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{P}_1$, 510.65 g/mol, ber. (gef.): C 87.03 (86.73), H 6.91 (7.00).

5.4.12 Darstellung von $[\text{Me}(\text{tBu})\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})(\text{FluH})]\text{I}$ (13)



450 mg $\text{Na}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})$ (5.11 mmol, 1.0 eq) wurden in 60 mL Et_2O suspendiert und bei 0 °C mit 0.81 g tBuPCl_2 (5.12 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT wurde über eine ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle (121.5 MHz, Et_2O , $\delta_{\text{P}} = 98.3$ (s, 18%); 103.3 (s, 79%) ppm.) komplette Umsetzung festgestellt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 810 mg $\text{Li}(\text{FluH})$ (5.12 mmol, 1.0 eq) in 25 mL Et_2O versetzt und für 16 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration über Celite[®] abgetrennt und das Filtrat (121.5 MHz, Et_2O , $\delta_{\text{P}} = 15.6$ (s, 28%); 19.6 (s, 59%); 49.9 (s, 13%) ppm) mit 0.32 mL MeI (5.13 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 520 mg (1.44 mmol, 28%) eines beige-farbenen Feststoffs erhalten. Die drei detektierten Isomere A, B und C wurden nicht weiter untersucht; gezeigt ist das Hauptisomer (A).

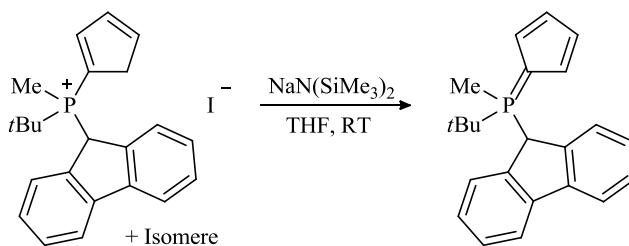
^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 16.6$ Hz, 9H, PMeCMe_3 , A); 2.59 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.2$ Hz, 3H, PMeCMe_3 , A) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.8$ (s, 75%, A); 30.0 (s, 16%, B); 42.7 (s, 9%, C) ppm.

HR-ESI-MS: $m/z = 333.1763$, ber. für $[\text{M}]^+$: 333.1767.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{I}_1\text{P}_1$, 460.33 g/mol; ber. (gef.): C 60.01 (52.06), H 5.69 (5.20).

5.4.13 Darstellung von $\text{Me}(\text{tBu})\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (14)



260 mg $[\text{Me}(\text{tBu})\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}}\text{H})(\text{FluH})]\text{I}$ (0.72 mmol, 1.00 eq) und 62 mg $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.76 mmol, 1.05 eq) wurden in 15 mL THF suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Es wurde über Celite[®]

filtriert, mit THF gespült und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum vollständig entfernt. Es wurden 232 mg (0.70 mmol, 97%) eines braunen Feststoffs erhalten.

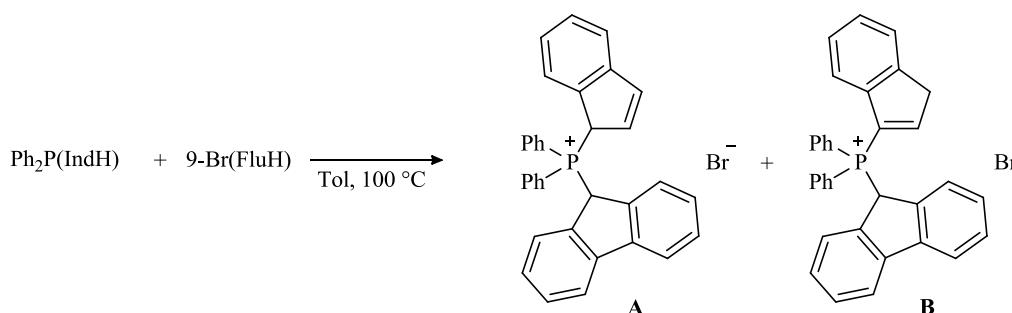
¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ = 1.33 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 14.9 Hz, 9H, *PMcMe*₃); 2.30 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.2 Hz, 3H, *PMcMe*₃); 5.96-6.03 (m, 2H, Cp); 6.40-6.47 (m, 2H, Cp); 6.63-6.71 (m, 2H, Flu); 6.85-6.93 (m, 2H, Flu); 7.52-7.58 (m, 2H, Flu); 7.88-7.94 (m, 2H, Flu) ppm. 9-HFlu konnte nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (121.5 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.5 (s) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.8 (s) ppm.

HR-EI-MS: m/z = 332.1979, ber. für [M]⁺: 332.1964.

5.4.14 Darstellung von [Ph₂P(IndH)(FluH)]Br (15)



709 mg Ph₂P(IndH) (2.36 mmol, 1.0 eq) und 579 mg 9-Bromfluoren (2.36 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL Toluol gelöst und für 24 h bei 100 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 1040 mg (1.91 mmol, 81%) eines beige-farbenen Feststoffs erhalten.

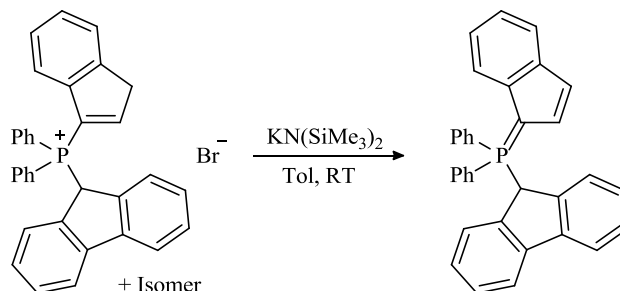
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.02 (s, 2H, 3-Ind, **B**); 5.43 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 18.9 Hz, 1H, 1-Ind, **A**); 7.93 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 14.6 Hz, 1H, 9-Flu, **A**); 8.27 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 17.4 Hz, 1H, 9-Flu, **B**); 9.29 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 10.2 Hz, 1H, 2-Ind, **B**) ppm. Der aromatische Bereich kann aufgrund der Vielzahl aromatischer Protonen der zwei Isomere und entsprechender Überlagerungen der Signale nicht ausgewertet werden. Die Signale der olefinischen Protonen fallen auch in den aromatischen Bereich.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 42.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.1 Hz, 3-Ind, **B**); 44.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 41.8 Hz, 9-Flu, **B**); 159.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, 2-Ind, **B**) ppm. Der aromatische Bereich kann aufgrund der Vielzahl aromatischer Kohlenstoffatome der zwei Isomere und entsprechender Überlagerungen der Signale nicht ausgewertet werden. Die Signale der olefinischen Protonen fallen auch in den aromatischen Bereich.

³¹P-NMR (101.3 MHz, CDCl₃): δ = 21.5 (s, 74%, **B**); 37.4 (s, 25%, **A**) ppm.

HR-ESI-MS: m/z 465.1756; ber. für [M]⁺: 465.1767.

Elementaranalyse: C₃₄H₂₆PBr, 545.45 g/mol; ber. (gef.): C 74.87 (73.88), H 4.80 (4.89).

5.4.15 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{FluH})$ (16)

120 mg $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{IndH})(\text{FluH})]\text{Br}$ (0.22 mmol, 1.05 eq) und 42 mg $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.21 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL Toluol suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Es wurde über Celite[®] filtriert, mit Toluol gespült und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum vollständig entfernt. Es wurden 65 mg (0.14 mmol, 64%) eines gelb-orangen Feststoffs erhalten.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.39$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 18.6$ Hz, 9-Flu) ppm. Der aromatische Bereich kann aufgrund der Vielzahl aromatischer Protonen und entsprechender Überlagerungen der Signale nicht ausgewertet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.4$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 50.1$ Hz, 9-Flu) ppm. Der aromatische Bereich kann aufgrund der Vielzahl aromatischer Kohlenstoffatome und entsprechender Überlagerungen der Signale nicht ausgewertet werden.

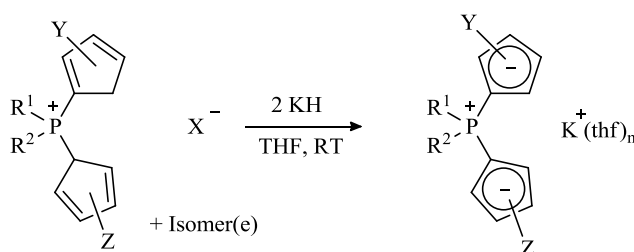
$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.4$ (s) ppm.

HR-EI-MS: $m/z = 464.1686$; ber. für $[\text{M}]^+$: 464.1694.

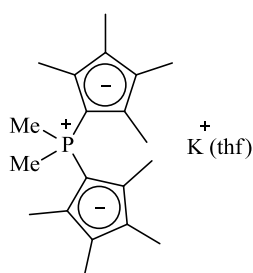
Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{P}_1$, 464.54 g/mol; ber. (gef.): C 87.91 (86.73), H 5.42 (5.78).

5.5 Darstellung der CpPCp-Kalium-Komplexe

5.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Kalium-Komplexe



1.0 Äquivalente $[\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{Cp}^{\text{YH}})(\text{Cp}^{\text{ZH}})]\text{X}$ und 2.3 Äquivalente KH wurden in THF suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Es wurde über Celite[®] filtriert, mit THF gespült und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen.

5.5.2 Darstellung von $\{[Me_2P(Cp^H)_2]K(thf)\}$ (17)

260 mg $[Me_2P(Cp^H)_2]I$ (0.60 mmol, 1.0 eq); 56 mg KH (1.39 mmol, 2.3 eq); 15 mL THF.

Ausbeute: 214 mg (0.52 mmol, 86%), beige-farbener Feststoff.

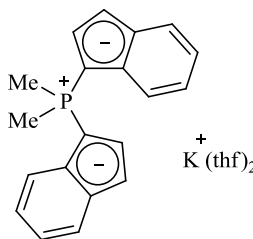
Einkristalle konnten aus einer gesättigten THF-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = 1.58 (m, 4H, THF); 1.82 (d, $^2J_{HP}$ = 12.7 Hz, 6H, PMe_2); 1.83 (s, 12H, 2,5- C_5Me_4); 2.09 (s, 12H, 3,4- C_5Me_4); 3.48 (m, 4H, THF) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = 11.2 (d, $^3J_{CP}$ = 2.2 Hz, 2,5- C_5Me_4); 13.7 (d, $^4J_{CP}$ = 0.9 Hz, 3,4- C_5Me_4); 18.0 (d, $^1J_{CP}$ = 59.6 Hz, PMe_2); 25.9 (s, THF); 67.7 (s, THF); 114.1 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 14.5 Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4); 115.5 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 15.5 Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm. Es konnte kein Signal für 1- C_5Me_4 detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = -4.4 (s) ppm.

Elementaranalyse: $C_{24}H_{38}K_1O_1P_1$, 412.63 g/mol; ber. (gef.): C 69.86 (66.14), H 9.28 (8.59).

5.5.3 Darstellung von $\{[Me_2P(Ind)_2]K(thf)\}$ (18)

179 mg $[Me_2P(IndH)_2]I$ (0.43 mmol, 1.0 eq); 40 mg KH (0.98 mmol, 2.3 eq); 12 mL THF.

Ausbeute: 151 mg (0.38 mmol, 88%), blauer Feststoff.

Einkristalle von $\{[Me_2P(Ind)_2]K(thf)_2\}$ konnten aus einer gesättigten THF-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

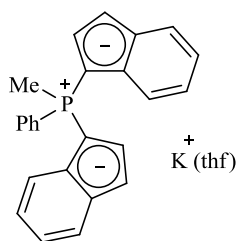
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = 1.47 (m, 4H, THF); 1.88 (d, $^2J_{HP}$ = 13.1 Hz, 6H, PMe_2); 3.52 (m, 4H, THF); 6.56-6.60 (m, 2H, Ind); 6.60-6.66 (m, 2H, Ind); 6.71-6.78 (m, 2H, Ind); 7.17-7.21 (m, 2H, Ind); 7.27-7.32 (m, 2H, Ind); 7.57-7.64 (m, 2H, Ind) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = 13.0 (d, $^1J_{CP}$ = 62.7 Hz, PMe_2); 25.8 (s, THF); 67.8 (s, THF); 81.9 (d, $^1J_{CP}$ = 114.8 Hz, 1-Ind); 101.9 (d, J_{CP} = 13.4 Hz, CH-Ind); 115.2 (s, CH-Ind); 115.8 (s, CH-Ind); 116.5 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH-Ind); 120.5 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH-Ind); 124.5 (d, J_{CP} = 15.3 Hz, CH-Ind); 132.9 (d, J_{CP} = 14.2 Hz, C_q -Ind); 136.0 (d, J_{CP} = 13.7 Hz, C_q -Ind) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = -12.8 (s) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, THF): δ = -12.8 (s) ppm.

Elementaranalyse: $C_{28}H_{34}K_1O_2P_1$, 400.53 g/mol; ber. (gef.): C 71.15 (66.03), H 7.25 (6.84).

5.5.4 Darstellung von $\{[\text{MePhP}(\text{Ind})_2]\text{K}(\text{thf})\}$ (19)

104 mg $[\text{PhMeP}(\text{HInd})_2]\text{I}$ (0.22 mmol, 1.0 eq); 19 mg KH (0.48 mmol, 2.2 eq); 6 mL THF.

Ausbeute: 95 mg (0.20 mmol, 92%), blauer Feststoff.

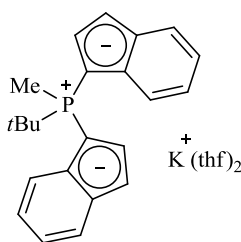
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:2): δ = 1.61 (m, 4H, THF); 2.33 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.0 Hz, 3H, PMePh); 3.58 (m, 4H, THF); 6.48-6.52 (m, 2H, Ind); 6.56-6.62 (m, 2H, Ind); 6.69-6.75 (m, 2H, Ind); 7.03-7.07 (m, 2H, Ind); 7.20-7.26 (m, 4H, Ind, *o*-Ph); 7.29-7.36 (m, 1H, *p*-Ph); 7.52-7.58 (m, 2H, Ind); 7.79-7.88 (m, 2H, *m*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:2): δ = 14.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 63.7 Hz, PMePh); 25.9 (s, THF); 67.8 (s, THF); 79.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 117.7 Hz, 1-Ind); 102.6 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, CH-Ind); 115.4 (s, CH-Ind); 116.1 (s, CH-Ind); 117.4 (s, CH-Ind); 120.2 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH-Ind); 125.8 (d, J_{CP} = 15.5 Hz, CH-Ind); 128.6 (d, 11.9 Hz, *o*-Ph); 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph); 131.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 86.8 Hz, *ipso*-Ph); 133.1 (d, 10.8 Hz, *m*-Ph); 133.8 (d, J_{CP} = 13.9 Hz, C_q -Ind); 136.3 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, C_q -Ind) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:2): δ = -5.1 (s) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, THF): δ = -5.8 (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{K}_1\text{O}_1\text{P}_1$, 462.60 g/mol; ber. (gef.): C 75.29 (66.60), H 6.10 (6.56).

5.5.5 Darstellung von $\{[\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{Ind})_2]\text{K}(\text{thf})_2\}$ (20)

108 mg $[\text{Me}(t\text{Bu})\text{P}(\text{HInd})_2]\text{I}$ (0.23 mmol, 1.0 eq); 21 mg KH (0.52 mmol, 2.2 eq); 6 mL THF.

Ausbeute: 94 mg (0.18 mmol, 79%), blauer Feststoff.

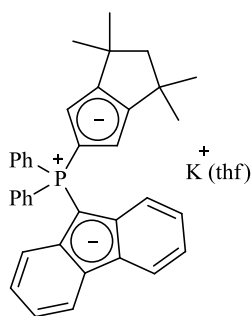
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:2): δ = 1.33 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 14.9 Hz, 9H, PMeCMe_3); 1.49 (m, 8H, THF); 1.90 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 11.9 Hz, 3H, PMeCMe_3); 3.51 (m, 8H, THF); 6.35-6.43 (m, 2H, Ind); 6.55-6.64 (m, 4H, 2 x Ind); 6.98-7.05 (m, 2H, Ind); 7.33-7.38 (m, 2H, Ind); 7.52-7.58 (m, 2H, Ind) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:2): δ = 8.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 59.6 Hz, PMeCMe_3); 25.8 (s, THF); 26.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.2 Hz, PMeCMe_3); 34.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 57.9 Hz, PMeCMe_3); 67.8 (s, THF); 78.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 110.3 Hz, 1-Ind); 102.3 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, CH-Ind); 114.3 (s, CH-Ind); 114.7 (s, CH-Ind); 117.3 (s, CH-Ind); 120.2 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, CH-Ind); 126.7 (d, J_{CP} = 13.9 Hz, CH-Ind); 135.1 (d, J_{CP} = 12.7 Hz, C_q -Ind); 135.8 (d, J_{CP} = 13.3 Hz, C_q -Ind) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 4:2): δ = 7.3 (s) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, THF): δ = 7.2 (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{K}_1\text{O}_2\text{P}_1$, 514.72 g/mol; ber. (gef.): C 72.34 (58.88), H 7.83 (7.14).

5.5.6 Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{Flu})\}\text{K}(\text{thf})]$ (21)

145 mg $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{FluH})(\text{Cp}^{\text{TM}}\text{H})]\text{Br}$ (0.25 mmol, 1.0 eq); 23 mg KH (0.56 mmol, 2.3 eq); 8 mL THF.

Eine ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle der überstehenden Lösung der Suspension zeigte, dass bei RT eine einfache Deprotonierung zu $\text{Ph}_2\text{P}(\text{FluH})(\text{Cp}^{\text{TM}})$ stattgefunden hatte. Nach weiteren 16 h Rühren bei 65 °C gelang die zweifache Deprotonierung.

Ausbeute: 70 mg (0.13 mmol, 77%), gelb-braunes Pulver.

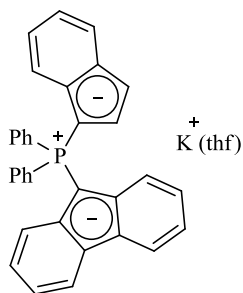
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.35 (s, 12H, Me_2C); 1.38 (m, 4H, THF); 2.15 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}(\text{CMe}_2)_2$); 3.48 (m, 4H, THF); 6.22 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 3.5 Hz, 2H, HC_{C_5}); 6.97-7.02 (m, 6H, *o,p*-Ph); 7.11-7.15 (m, 4H, 2,7 und 3,6-Flu); 7.26-7.28 (m, 2H, 1,8-Flu); 8.31-8.41 (m, 6H, *m*-Ph und 4,5-Flu) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 25.7 (s, THF); 33.2 (s, CMe_2); 39.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.6 Hz, CMe_2); 64.6 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$); 67.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 159.9 Hz, 9-Flu); 67.7 (s, THF); 91.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 103.2 Hz, P-C_{C_5}); 101.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 15.2 Hz, HC_{C_5}); 115.4 (s, 3,6-Flu); 117.3 (s, 1,8-Flu); 120.3 (s, 4,5-Flu); 123.2 (s, 2,7-Flu); 128.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.9 Hz, *o*-Ph); 130.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 87.4 Hz, *ipso*-Ph); 131.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, *p*-Ph); 134.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.5 Hz, *m*-Ph); 139.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 14.0 Hz, 8a,9a-Flu); 142.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 15.5 Hz, $\text{CH-C}_{\text{C}_5}\text{CMe}_2$) ppm. 4a,4b- C_{13}H_9 wurden nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF): δ = 1.4 (s) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): δ = 2.9 (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{K}_1\text{O}_1\text{P}_1$, 620.84 g/mol; ber. (gef.): C 79.32 (76.84), H 6.82 (6.73).

5.5.7 Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{Flu})\}\text{K}(\text{thf})]$ (22)

197 mg $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{HInd})(\text{HFlu})]\text{Br}$ (0.36 mmol, 1.0 eq); 33 mg KH (0.83 mmol, 2.3 eq); 12 mL THF.

Ausbeute: 170 mg (0.30 mmol, 82%), brauner Feststoff.

^1H -NMR (300.1 MHz, THF-d_8): δ = 1.77 (m, 4H, THF); 3.62 (m, 4H, THF); 6.26-6.37 (m, 2H, Ind); 6.51-6.58 (m, 1H, Ind); 6.60-6.74 (m, 6H, Flu); 6.87-6.92 (m, 1H, Ind); 6.98-7.04 (m, 1H, Ind); 7.34-7.45 (m, 5H, Ind, *o*-Ph); 7.45-7.54 (m, 2H, *p*-Ph); 7.82-7.93 (m, 4H, *m*-Ph) 7.95-8.02 (m, 2H, Flu); ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF-d_8): δ = 26.2 (m, THF); 63.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 125.7 Hz, 9-Flu); 68.0 (m, THF); 78.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 120.1 Hz, 1-Ind); 102.9 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, CH-Ind); 114.2 (s, Flu); 115.4 (s, CH-Ind); 116.0 (s, CH-Ind); 117.2 (s, Flu); 118.8 (d, J_{CP} = 0.7 Hz, CH-Ind); 119.4 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, Flu); 119.9 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, CH-Ind); 122.2 (s, Flu); 128.6 (d, J_{CP} = 15.6 Hz, CH-Ind); 128.8 (d, 11.7 Hz, *o*-Ph); 129.6 (d, J_{CP} = 12.9 Hz, 4a,4b-Flu); 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph); 132.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 87.6 Hz, *ipso*-Ph);

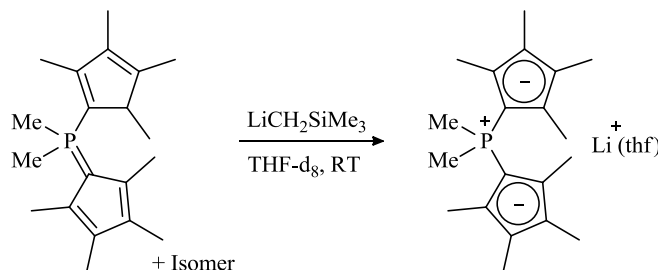
134.6 (d, 10.6 Hz, *m*-Ph); 135.5 (d, $J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, $\text{C}_q\text{-Ind}$); 136.8 (d, $J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, $\text{C}_q\text{-Ind}$); 142.2 (d, $J_{\text{CP}} = 14.6$ Hz, 8a,9a-Flu) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF- d_8): $\delta = -1.6$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{K}_1\text{O}_1\text{P}_1$, 574.73 g/mol; ber. (gef.): C 79.41 (73.71), H 5.61 (5.85).

5.6 Metallierung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ (2)

5.6.1 Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Li}(\text{thf})$ (23)



Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 23 mg $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ (76 μmol , 1.0 eq) und 7 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (76 μmol , 1.0 eq) eingewogen und in 0.6 mL THF- d_8 gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 20 Minuten konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Es wurde eine gelbe Lösung erhalten.

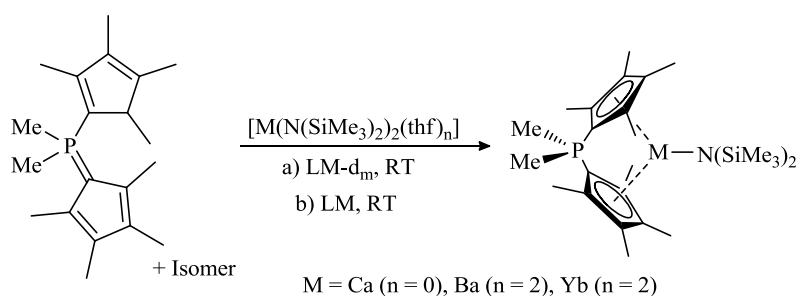
^1H -NMR (300.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.86$ (s, 24H, 2,5- C_5Me_4 , 3,4- C_5Me_4); 1.91 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz, 6H, PMe_2) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 11.4$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, 2,5- C_5Me_4); 13.3 (s, 3,4- C_5Me_4); 19.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 57.8$ Hz, PMe_2); 116.0 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.9$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4); 116.3 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm. Es konnte kein Signal für 1- C_5Me_4 detektiert werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF- d_8): $\delta = -8.2$ (s) ppm.

Beim Versuch der Reproduktion im größeren Maßstab mit $n\text{BuLi}$ in Et_2O wurde eine unselektive Reaktion beobachtet.

5.6.2 Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (M = Ca (24), Ba (25), Yb (26))

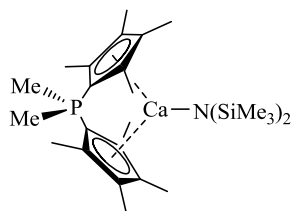


a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr $[\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (M = Ca (n = 0), Ba (n = 2), Yb (n = 2)) und $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ eingewogen und

in deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt.

b) $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ und $[\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}$ ($n = 0$), Ba ($n = 2$), Yb ($n = 2$)) wurden in einem Lösungsmittel bei RT für x h gerührt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden im FV vollständig entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig Pentan gewaschen und im FV getrocknet.

$[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (24)



b) 96 mg $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ (0.32 mmol, 1.0 eq), 115 mg $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (0.32 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Toluol/THF (5:1). 16 h Rühren.

Ausbeute: 151 mg (0.30 mmol, 94%), beige-farbener Feststoff.

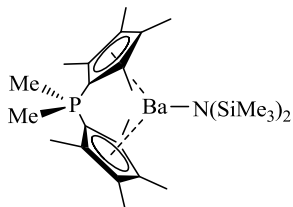
Einkristalle konnten aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30°C erhalten werden.

^1H -NMR (300.1 MHz, THF-d_8): $\delta = 0.01$ (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 1.87 (s, 12H, 3,4- C_5Me_4); 1.96 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.7$ Hz, 6H, PMe_2); 2.15 (s, 12H, 2,5- C_5Me_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF-d_8): $\delta = 5.6$ (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 11.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, 2,5- C_5Me_4); 13.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 0.7$ Hz, 3,4- C_5Me_4); 18.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59.5$ Hz, PMe_2); 88.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 102.2$ Hz, 1- C_5Me_4); 114.4 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4); 115.6 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 15.5$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF-d_8): $\delta = -5.9$ (s) ppm.

$[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (25)

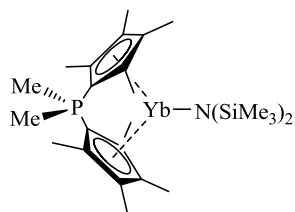


a) 18 mg $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (30 μmol , 1.0 eq), 9 mg $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ (30 μmol , 1.0 eq) in 0.6 mL C_7D_8 . Nach 20 Minuten konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Es wurde eine gelbe Lösung erhalten. Aus der Lösung im NMR-Rohr konnten nach einigen Tagen bei RT Einkristalle erhalten werden.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.17$ (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 1.57 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz, 6H, PMe_2); 2.02 (s, 12H, 3,4- C_5Me_4); 2.12 (s, 12H, 2,5- C_5Me_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_7D_8): $\delta = 5.5$ (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 11.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, 2,5- C_5Me_4); 14.2 (s, 3,4- C_5Me_4); 16.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60.1$ Hz, PMe_2); 90.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 90.8$ Hz, 1- C_5Me_4); 117.9 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4); 122.1 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.6$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_7D_8): $\delta = -0.4$ (s) ppm.

[{Me₂P(Cp[#])₂}Yb(N(SiMe₃)₂)] (26)

a) 25 mg [Yb(N(SiMe₃)₂)₂(thf)₂] (39 μmol, 1.0 eq), 12 mg Me₂P(Cp[#])(Cp[#]H) (39 μmol, 1.0 eq) in 0.6 mL C₆D₆. Nach 20 Minuten konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Es wurde eine dunkelgrüne Suspension erhalten.

b) 264 mg Me₂P(Cp[#])(Cp[#]H) (0.86 mmol, 1.0 eq), 548 mg [Yb(N(SiMe₃)₂)₂(thf)₂] (0.86 mmol, 1.0 eq) in 15 mL Toluol, 3 h Rühren.

Ausbeute: 300 mg (0.47 mmol, 55%), grüner Feststoff.

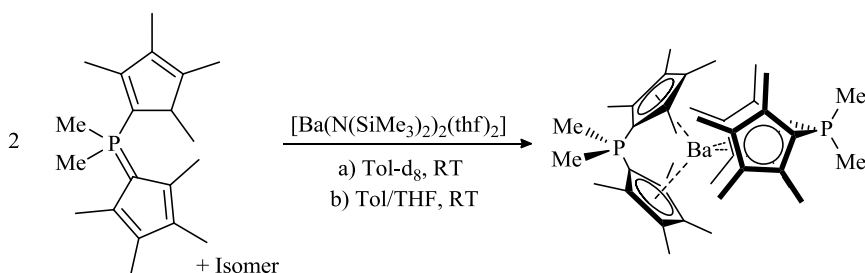
Einkristalle konnten aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.26 (s, 18H, N(SiMe₃)₂); 1.53 (d, ²J_{HP} = 12.9 Hz, 6H, PMe₂); 2.02 (s, 12H, 2,5-C₅Me₄); 2.04 (s, 12H, 3,4-C₅Me₄) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 4.6 (s, N(SiMe₃)₂); 11.7 (d, ³J_{CP} = 1.4 Hz, 2,5-C₅Me₄); 14.1 (s, 3,4-C₅Me₄); 15.0 (d, ¹J_{CP} = 59.0 Hz, PMe₂); 114.6 (d, ^{2/3}J_{CP} = 13.6 Hz, 2,5-/3,4-C₅Me₄); 123.5 (d, ^{2/3}J_{CP} = 14.4 Hz, 2,5-/3,4-C₅Me₄) ppm. Es konnte kein Signal für 1-C₅Me₄ detektiert werden.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.7 (s) ppm.

Elementaranalyse: C₂₆H₄₈N₁P₁Si₂Yb₁, 634.87 g/mol; ber. (gef.): C 49.19 (45.67), H 7.62 (7.16), N 2.21 (2.21).

5.6.3 Darstellung von [{Me₂P(Cp[#])₂}₂Ba] (27)

a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 13 mg [Ba(N(SiMe₃)₂)₂(thf)₂] (22 μmol, 1.0 eq) und 13 mg Me₂P(Cp[#])(Cp[#]H) (43 μmol, 2.0 eq) eingewogen und mit 0.6 mL C₇D₈ versetzt. Es wurde eine Suspension erhalten, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

b) 119 mg Me₂P(Cp[#])(Cp[#]H) (0.39 mmol, 2.0 eq) und 118 mg [Ba(N(SiMe₃)₂)₂(thf)₂] (0.20 mmol, 1.0 eq) wurden in 6 mL Toluol/THF (1:1) bei RT für 30 h gerührt. Es bildete sich eine Suspension. Lösungsmittel und entstandenes HN(SiMe₃)₂ wurden im FV entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen. Es wurden 145 mg (0.20 mmol, 98%) eines farblosen Feststoffs erhalten. Einkristalle konnten aus einer gesättigten benzolischen Lösung bei RT erhalten werden.

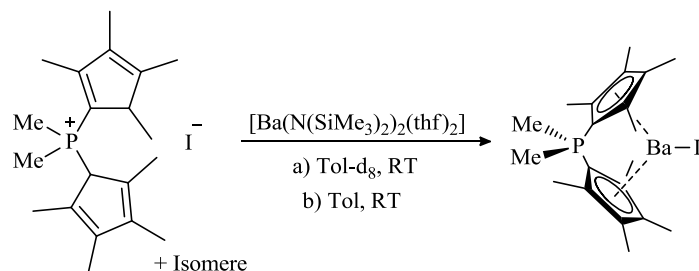
¹H-NMR (300.1 MHz, C₇D₈): δ = 1.42 (d, ²J_{HP} = 12.8 Hz, 6H, PMe₂); 2.06 (s, 12H, 3,4-C₅Me₄); 2.09 (s, 12H, 2,5-C₅Me₄) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_7D_8): $\delta = 11.8$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, 2,5- C_5Me_4); 13.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 0.7$ Hz, 3,4- C_5Me_4); 16.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59.8$ Hz, PMe_2); 86.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 99.6$ Hz, 1- C_5Me_4); 115.9 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4); 120.2 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_7D_8): $\delta = -3.3$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Ba}_1\text{P}_2$, 740.18 g/mol; ber. (gef.): C 64.91 (61.67), H 8.17 (7.99).

5.6.4 Darstellung von $\{[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2]\text{BaI}\}$ (28)



a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 14 mg $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (23 μmol , 1.0 eq) und 10 mg $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#\text{H})_2]\text{I}$ (23 μmol , 1.0 eq) eingewogen und mit 0.6 mL C_7D_8 versetzt. Es wurde eine Suspension erhalten, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

b) 128 mg $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#\text{H})_2]\text{I}$ (0.30 mmol, 1.0 eq) und 179 mg $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (0.30 mmol, 1.0 eq) wurden in 6 mL Toluol bei RT für 16 h gerührt. Es bildete sich eine Suspension. Lösungsmittel und entstandenes $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden im FV entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen. Es wurden 158 mg (0.28 mmol, 93%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

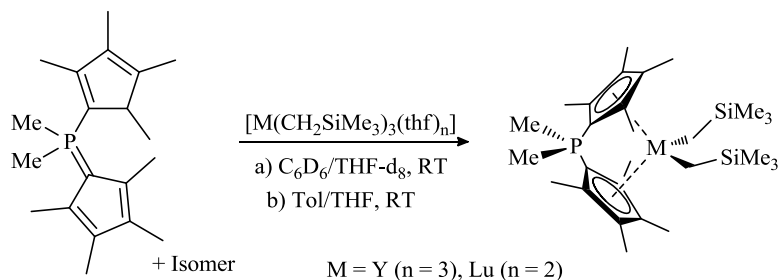
^1H -NMR (300.1 MHz, C_7D_8): $\delta = 1.42$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz, 6H, PMe_2); 2.06 (s, 12H, 3,4- C_5Me_4); 2.09 (s, 12H, 2,5- C_5Me_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_7D_8): $\delta = 11.8$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, 2,5- C_5Me_4); 13.9 (s, 3,4- C_5Me_4); 16.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59.6$ Hz, PMe_2); 115.9 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.4$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4); 120.2 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.9$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm. Es konnte kein Signal für 1- C_5Me_4 detektiert werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_7D_8): $\delta = -3.4$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ba}_1\text{I}_1\text{P}_1$, 565.66 g/mol; ber. (gef.): C 42.47 (38.61), H 5.35 (5.17).

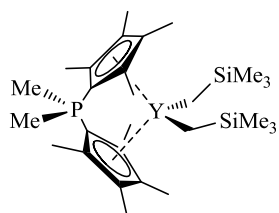
5.6.5 Darstellung von $\{[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2]\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}$ ($\text{M} = \text{Y}$ (29), Lu (30))



a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr $[M(CH_2SiMe_3)_3(thf)_n]$ ($M = Y$ ($n = 3$), Lu ($n = 2$)) und $Me_2P(Cp^{\#})(Cp^{\#}H)$ eingewogen und mit 0.6 mL C_6D_6 versetzt. Um die Löslichkeit zu verbessern, wurden 0.2 mL THF- d_8 zugegeben.

b) $[M(CH_2SiMe_3)_3(thf)_n]$ ($M = Y$ ($n = 3$), Lu ($n = 2$)) wurde in THF bei $-20\text{ }^{\circ}C$ vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von $Me_2P(Cp^{\#})(Cp^{\#}H)$ in Toluol versetzt. Die Lösung wurde 2 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Im FV wurden Lösungsmittel und $SiMe_4$ entfernt und der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen.

$[\{Me_2P(Cp^{\#})_2\}Y(CH_2SiMe_3)_2]$ (29)



a) 25 mg $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ (44 μ mol, 1.0 eq), 13 mg $Me_2P(Cp^{\#})(Cp^{\#}H)$ (44 μ mol, 1.0 eq).

Es wurde eine gelbe Lösung erhalten.

b) 112 mg $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ (0.25 mmol, 1.0 eq) in 6 mL THF, 60 mg $Me_2P(Cp^{\#})(Cp^{\#}H)$ (0.25 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Toluol.

Ausbeute: 102 mg (0.18 mmol, 72%), beige-farbener Feststoff.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}C$ erhalten werden.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 6:2): δ = -1.33 (d, $^2J_{HY}$ = 3.0 Hz, 4H, CH_2SiMe_3); 0.18 (s, 18H, CH_2SiMe_3); 1.68 (d, $^2J_{HP}$ = 13.3 Hz, 6H, PMe_2); 1.99 (s, 12H, 3,4- C_5Me_4); 2.04 (s, 12H, 2,5- C_5Me_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 6:2): δ = 4.9 (s, CH_2SiMe_3); 12.2 (d, $^3J_{CP}$ = 1.4 Hz, 2,5- C_5Me_4); 14.5 (s, 3,4- C_5Me_4); 14.8 (d, $^1J_{CP}$ = 58.2 Hz, PMe_2); 28.2 (d, $^1J_{CY}$ = 42.3 Hz, CH_2SiMe_3); 117.0 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 13.5 Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4); 125.7 (d, $^{2/3}J_{CP}$ = 14.2 Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm. Es konnte kein Signal für 1- C_5Me_4 detektiert werden.

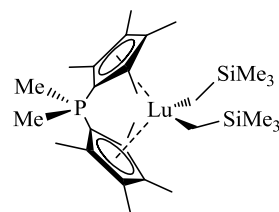
^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 6:2): δ = 4.5 (s) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Toluol): δ = 3.8 (s) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF): δ = 6.0 (s) ppm.

Die Substanz ist bei RT nicht stabil und zerfällt unter Bildung von $SiMe_4$.

$[\{Me_2P(Cp^{\#})_2\}Lu(CH_2SiMe_3)_2]$ (30)



a) 21 mg $[Lu(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ (36 μ mol, 1.0 eq), 11 mg $Me_2P(Cp^{\#})(Cp^{\#}H)$ (36 μ mol, 1.0 eq).

Es wurde eine gelbe Lösung erhalten.

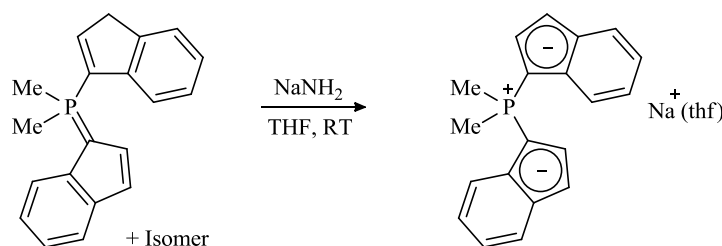
1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 6:2): δ = -1.49 (s, 4H, CH_2SiMe_3); 0.19 (s, 18H, CH_2SiMe_3); 1.67 (d, $^2J_{HP}$ = 13.2 Hz, 6H, PMe_2); 1.99 (s, 12H, 3,4- C_5Me_4); 2.03 (s, 12H, 2,5- C_5Me_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 6:2): δ = 5.1 (s, CH_2SiMe_3); 12.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.4 Hz, 2,5- C_5Me_4); 14.5 (s, 3,4- C_5Me_4); 14.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 58.2 Hz, PMe_2); 32.8 (s, CH_2SiMe_3); 116.2 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 13.4 Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4); 125.5 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 14.1 Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm. Es konnte kein Signal für 1- C_5Me_4 detektiert werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 6:2): δ = 4.2 (s) ppm.

5.7 Metallierung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (4)

5.7.1 Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{Na}(\text{thf})$



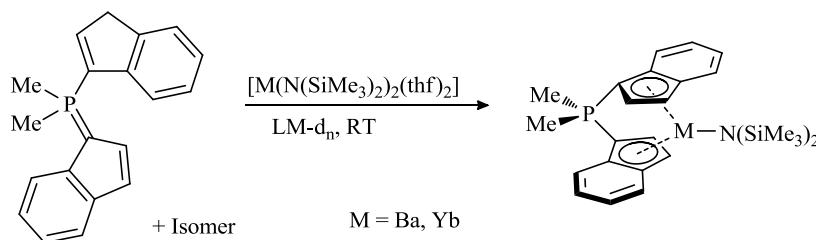
Nach einer modifizierten Vorschrift von RUFANOV^[12] wurden 494 mg $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (1.72 mmol, 1.0 eq) und 84 mg NaNH_2 (1.72 mmol, 1.0 eq) in 20 mL THF suspendiert und für 16 h bei RT gerührt, woraufhin eine gelbe Lösung erhalten wurde. Lösungsmittel und flüchtige Nebenprodukte wurden im FV vollständig entfernt und 645 mg (1.68 mmol, 98%) eines grünen Feststoffs erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, THF-d_8): δ = 2.04 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.0 Hz, 6H, PMe_2); 6.09-6.15 (m, 2H, Ind); 6.43-6.55 (m, 4H, 2 x Ind); 6.79-6.85 (m, 2H, Ind); 7.26-7.35 (m, 4H, 2 x Ind) ppm.

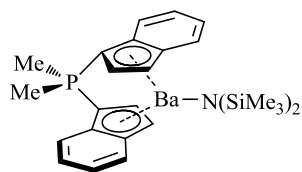
^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF-d_8): δ = 14.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 61.2 Hz, PMe_2); 79.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 117.2 Hz, 1-Ind); 100.5 (d, J_{CP} = 13.9 Hz, CH-Ind); 114.4 (s, CH-Ind); 115.0 (s, CH-Ind); 117.8 (s, CH-Ind); 119.1 (s, CH-Ind); 124.4 (d, J_{CP} = 15.9 Hz, CH-Ind); 133.7 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, C_q -Ind); 136.0 (d, J_{CP} = 13.9 Hz, C_q -Ind) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF-d_8): δ = -13.1 (s) ppm.

5.7.2 Darstellung von $\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (M = Ba (31), Yb (32))



Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ und $[\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ eingewogen und in 0.6 mL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt.

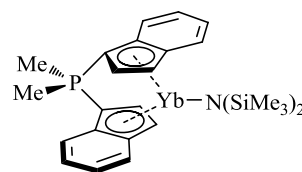
[{Me₂P(Ind)₂}Ba(N(SiMe₃)₂)] (31)

14 mg Me₂P(Ind)(IndH) (48 μmol, 1.0 eq), 26 mg [Ba(N(SiMe₃)₂)₂(thf)₂] (48 μmol, 1.0 eq), 0.6 mL Tol-d₈. Es wurde eine Suspension erhalten. Um die Löslichkeit zu verbessern, wurden 0.3 mL THF-d₈ zugegeben.

¹H-NMR (300.1 MHz, Tol-d₈/THF-d₈ 2:1): δ = 0.15 (s, 18H, N(SiMe₃)₂); 2.00 (d, ²J_{HP} = 13.2 Hz, 6H, PMe₂); 6.40-6.48 (m, 2H, Ind); 6.85-6.91 (m, 4H, 2 x Ind); 6.92-6.98 (m, 2H, Ind); 7.52-7.64 (m, 4H, 2 x Ind) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, Tol-d₈/THF-d₈ 2:1): δ = 6.1 (s, N(SiMe₃)₂), 12.5 (d, ¹J_{CP} = 62.5 Hz, PMe₂); 104.5 (d, J_{CP} = 13.7 Hz, CH-Ind); 118.0 (s, CH-Ind); 118.2 (s, CH-Ind); 119.1 (s, CH-Ind); 122.3 (s, CH-Ind); 122.9 (d, J_{CP} = 14.8 Hz, CH-Ind); 131.7 (d, J_{CP} = 14.2 Hz, C_q-Ind); 134.9 (d, J_{CP} = 13.3 Hz, C_q-Ind) ppm. 1-Ind konnte nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (101.3 MHz, Tol-d₈/THF-d₈ 2:1): δ = -6.9 (s) ppm.

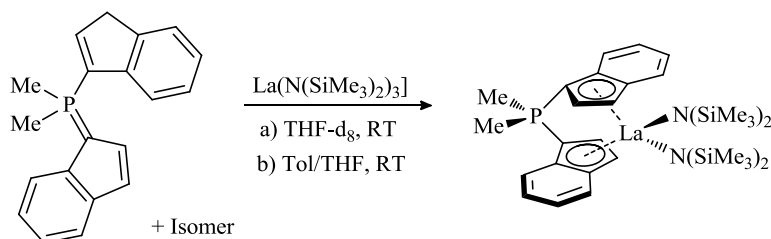
[{Me₂P(Ind)₂}Yb(N(SiMe₃)₂)] (32)

15 mg Me₂P(Ind)(IndH) (52 μmol, 1.0 eq), 33 mg [Yb(N(SiMe₃)₂)₂(thf)₂] (52 μmol, 1.0 eq), 0.6 mL THF-d₈. Nach 10 Minuten konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Es wurde eine orange-farbene Lösung erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-d₈): δ = -0.02 (s, 18H, N(SiMe₃)₂); 2.03 (d, ²J_{HP} = 13.0 Hz, 6H, PMe₂); 6.11-6.16 (m, 2H, Ind); 6.44-6.55 (m, 4H, 2 x Ind); 6.80-6.86 (m, 2H, Ind); 7.27-7.35 (m, 4H, 2 x Ind) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, THF-d₈): δ = 5.4 (s, N(SiMe₃)₂), 15.0 (d, ¹J_{CP} = 61.3 Hz, PMe₂); 79.8 (d, ¹J_{CP} = 117.2 Hz, 1-Ind); 101.2 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, CH-Ind); 115.0 (s, CH-Ind); 115.6 (s, CH-Ind); 117.6 (s, CH-Ind); 119.7 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, CH-Ind); 124.8 (d, J_{CP} = 15.8 Hz, CH-Ind); 134.1 (d, J_{CP} = 14.1 Hz, C_q-Ind); 136.6 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, C_q-Ind) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, THF-d₈): δ = -11.9 (s) ppm.

5.7.3 Darstellung von [{Me₂P(Ind)₂}La(N(SiMe₃)₂)₂] (33)

a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 13 mg Me₂P(Ind)(IndH) (45 μmol, 1.0 eq) und 28 mg La(N(SiMe₃)₂)₃ (45 μmol, 1.0 eq) eingewogen und in 0.6 mL THF-d₈ gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie

verfolgt. Nach 16 h konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Es wurde eine tiefgrüne Lösung erhalten.

b) 82 mg $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (0.28 mmol, 1.0 eq) und 174 mg $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (0.28 mmol, 1.0 eq) wurden in 8 mL Toluol 16 h bei 110 °C gerührt, woraufhin eine grüne Suspension erhalten wurde. Durch Zugabe von 8 mL THF konnte der Niederschlag gelöst werden. Nach weiteren 16 h Rühren bei RT wurden Lösungsmittel und flüchtige Nebenprodukte im FV entfernt. Es wurden 150 mg (0.20 mmol, 71%) eines grünen Feststoffs erhalten.

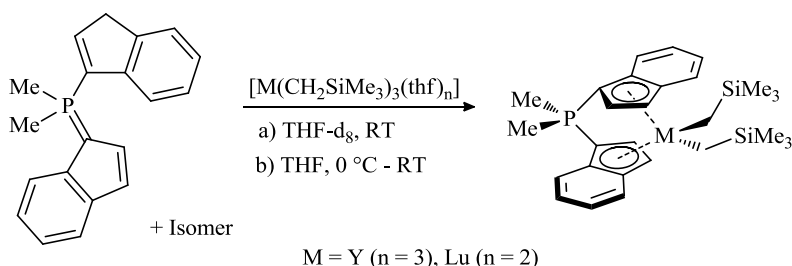
^1H -NMR (300.1 MHz, THF-d_8): δ = 0.04 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 2.09 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.0 Hz, 6H, PMe_2); 6.16-6.23 (m, 2H, Ind); 6.50-6.62 (m, 4H, 2 x Ind); 6.85-6.92 (m, 2H, Ind); 7.32-7.40 (m, 4H, 2 x Ind) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF-d_8): δ = 5.2 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 14.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 61.3 Hz, PMe_2); 80.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 113.9 Hz, 1-Ind); 101.3 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, CH-Ind); 115.2 (s, CH-Ind); 115.9 (s, CH-Ind); 117.7 (s, CH-Ind); 119.9 (s, CH-Ind); 124.9 (d, J_{CP} = 16.9 Hz, CH-Ind); 134.1 (d, J_{CP} = 15.0 Hz, C_q -Ind); 135.5 (d, J_{CP} = 14.9 Hz, C_q -Ind) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF-d_8): δ = -12.0 (s) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF/Toluol 1:1): δ = -12.2 (s) ppm.

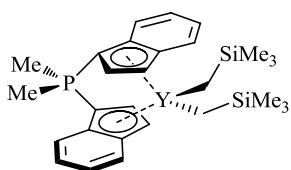
5.7.4 Darstellung von $\{[\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2]\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}$ (M = Y (34), Lu)



a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ und $[\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ (M = Y (n = 3), Lu (n = 2)) eingewogen und in 0.6 mL THF-d_8 gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt.

b) $[\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ (M = Y (n = 3), Lu (n = 2)) wurde in THF bei 0 °C vorgelegt und mit einer Lösung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ THF versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT und Erwärmen auf RT wurden Lösungsmittel und flüchtige Nebenprodukte im FV entfernt.

$\{[\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}$ (34)



a) 14 mg $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (49 μmol , 1.0 eq), 28 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (49 μmol , 1.0 eq). Nach 10 Minuten konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Es wurde eine schwach grüne Lösung erhalten.

b) 125 mg $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_3]$ (0.22 mmol, 1.0 eq) in 4 mL THF, 64 mg $Me_2P(Ind)(IndH)$ (0.22 mmol, 1.0 eq) in 4 mL THF. Es wurden 105 mg (0.19 mmol, 86%) eines braunen Feststoffs erhalten.

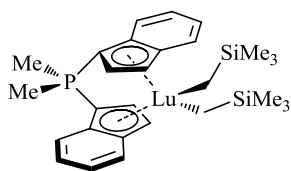
1H -NMR (300.1 MHz, THF- d_8): δ = -0.96 (d, $^2J_{HY}$ = 2.9 Hz, 4H, CH_2SiMe_3); -0.12 (s, 18H, $SiMe_3$); 2.03 (d, $^2J_{HP}$ = 13.0 Hz, 6H, PMe_2); 6.12-6.15 (m, 2H, Ind); 6.43-6.54 (m, 4H, 2 x Ind); 6.79-6.84 (m, 2H, Ind); 7.26-7.33 (m, 4H, 2 x Ind) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF- d_8): δ = 4.4 (s, $SiMe_3$), 15.0 (d, $^1J_{CP}$ = 61.3 Hz, PMe_2); 32.3 (d, $^1J_{CY}$ = 35.4 Hz, CH_2SiMe_3); 79.8 (d, $^1J_{CP}$ = 116.3 Hz, 1-Ind); 101.2 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, CH-Ind); 115.0 (s, CH-Ind); 115.6 (s, CH-Ind); 117.8 (s, CH-Ind); 119.7 (d, J_{CP} = 0.9 Hz, CH-Ind); 124.9 (d, J_{CP} = 15.9 Hz, CH-Ind); 134.2 (d, J_{CP} = 14.1 Hz, C_q -Ind); 136.5 (d, J_{CP} = 14.3 Hz, C_q -Ind) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF- d_8): δ = -12.2 (s) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF): δ = -12.0 (s) ppm.

$[Me_2P(Ind)_2]Lu(CH_2SiMe_3)_2$



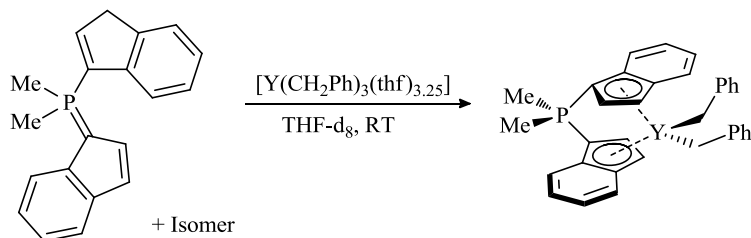
a) 10 mg $Me_2P(Ind)(IndH)$ (34 μ mol, 1.0 eq), 20 mg $[Lu(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ (34 μ mol, 1.0 eq). Nach 10 Minuten konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Es wurde eine schwach grüne Lösung erhalten, die sich nach 1 d violett verfärbte.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = -1.05 (s, 4H, CH_2SiMe_3); 0.07 (s, 18H, $SiMe_3$); 1.99 (d, $^2J_{HP}$ = 13.0 Hz, 6H, PMe_2); 6.46-6.50 (m, 2H, Ind); 6.67-6.74 (m, 2H, Ind); 6.75-6.82 (m, 2H, Ind); 7.07-7.12 (m, 2H, Ind); 7.41-7.46 (m, 2H, Ind); 7.57-7.63 (m, 2H, Ind) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = 4.5 (s, $SiMe_3$), 14.2 (d, $^1J_{CP}$ = 61.8 Hz, PMe_2); 41.2 (s, CH_2SiMe_3); 101.8 (d, J_{CP} = 13.6 Hz, CH-Ind); 115.7 (s, CH-Ind); 116.4 (s, CH-Ind); 116.8 (s, CH-Ind); 120.5 (d, J_{CP} = 0.7 Hz, CH-Ind); 124.6 (d, J_{CP} = 15.6 Hz, CH-Ind); 133.4 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, C_q -Ind); 136.3 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, C_q -Ind) ppm. 1-Ind konnte nicht detektiert werden.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): δ = -9.1 (s) ppm.

5.7.5 Darstellung von $[Me_2P(Ind)_2]Y(CH_2Ph)_2$ (35)



Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 13 mg $Me_2P(Ind)(IndH)$ (45 μ mol, 1.0 eq) und 27 mg $[Y(CH_2Ph)_3(thf)_{3.25}]$ (45 μ mol, 1.0 eq) eingewogen und in 0.6 mL THF- d_8 gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Nach 10 Minuten konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden. Es wurde eine orange-farbene Lösung erhalten.

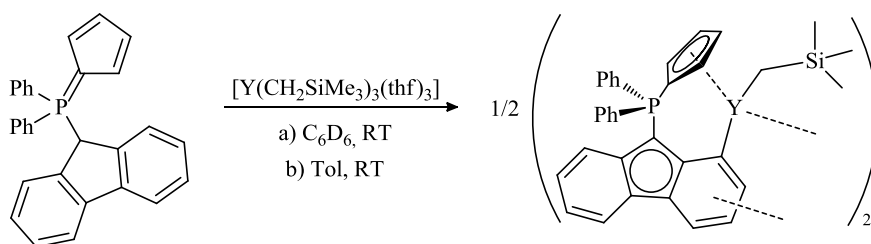
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, THF-d_8): δ = 1.73 (durch 2D-NMR lokalisiert, unter Lösungsmittelpeak, CH_2Ph); 2.06 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.0 Hz, 6H, PMe_2); 6.13-6.17 (m, 2H, Ind); 6.25 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 2H, *p*-PhH); 6.41-6.54 (m, 4H, 2 x Ind); 6.63 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 4H, *o*-PhH); 6.76 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 4H, *m*-PhH); 6.84-6.89 (m, 2H, Ind); 7.24-7.32 (m, 4H, 2 x Ind) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, THF-d_8): δ = 14.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 61.6 Hz, PMe_2); 54.7 (d, $^1J_{\text{CY}}$ = 32.1 Hz, CH_2Ph); 80.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 116.4 Hz, 1-Ind); 101.2 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, CH-Ind); 114.8 (s, CH-Ind); 115.3 (s, *p*-Ph); 115.4 (s, CH-Ind); 117.3 (s, CH-Ind); 119.6 (d, J_{CP} = 0.9 Hz, CH-Ind); 123.3 (s, *o*-Ph); 124.6 (d, J_{CP} = 15.7 Hz, CH-Ind); 128.0 (s, *m*-Ph); 133.9 (d, J_{CP} = 14.2 Hz, C_q -Ind); 136.4 (d, J_{CP} = 14.1 Hz, C_q -Ind); 155.5 (s, *ipso*-Ph) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, THF-d_8): δ = -12.5 (s) ppm.

5.8 Metallierung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (10)

5.8.1 Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{C}_{13}\text{H}_7)\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (37)



a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 17 mg $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ (41 μmol , 1.0 eq) und 23 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (41 μmol , 1.0 eq) eingewogen und in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Es wurde eine gelbe Lösung erhalten. Nach 20 h bei RT fiel ein mikrokristalliner Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und verworfen. Der Rückstand wurde in 0.6 mL THF-d_8 gelöst. Nach wenigen Tagen wurden Einkristalle im NMR-Rohr erhalten.

Die Durchführung der Reaktion in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ (6:1) führte dazu, dass alle Reaktanden gelöst blieben. Somit konnte der Reaktionsverlauf verfolgt werden. Der instantan gebildete monomere Komplex $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{Flu})\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (δ_{P} = 1.2 ppm) reagierte mit der Zeit zur dimeren Spezies $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{C}_{13}\text{H}_7)\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (δ_{P} = -1.2 ppm).

b) 101 mg (0.24 mmol, 1.0 eq) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{H}})(\text{FluH})$ und 138 mg (0.24 mmol, 1.0 eq) $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ wurden in 5 mL Toluol gelöst, woraufhin eine gelbe Lösung erhalten wurde. Nach ca. fünf Minuten bei Raumtemperatur wurde die Bildung eines Niederschlags beobachtet. Es wurde für 16 h gerührt und dann zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und verworfen. Der Rückstand wurde erst mit 5 mL Toluol und dann mit 5 mL Pentan gewaschen. Es wurden 50 mg (0.04 mmol, 35%) eines gelben Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.0 MHz, THF-d_8): δ = -1.06 (d, $^2J_{\text{HY}}$ = 2.8 Hz, 2H, CH_2SiMe_3); 0.02 (s, 9H, SiMe_3); 6.20-6.24 (m, 1H, C_{13}H_7); 6.30-6.33 (m, 2H, 3,4- C_5H_4); 6.47-6.50 (m, 2H, 2,5- C_5H_4); 6.60-6.66 (m,

1H, C₁₃H₇); 6.74-6.79 (m, 1H, C₁₃H₇); 6.86-6.91 (m, 1H, C₁₃H₇); 7.29-7.34 (m, 4H, *o*-Ph); 7.40-7.45 (m, 2H, *p*-Ph); 7.49-7.51 (m, 1H, C₁₃H₇); 7.65-7.72 (m, 4H, *m*-Ph); 7.92-7.96 (m, 1H, C₁₃H₇); 7.96-8.00 (m, 1H, C₁₃H₇) ppm.

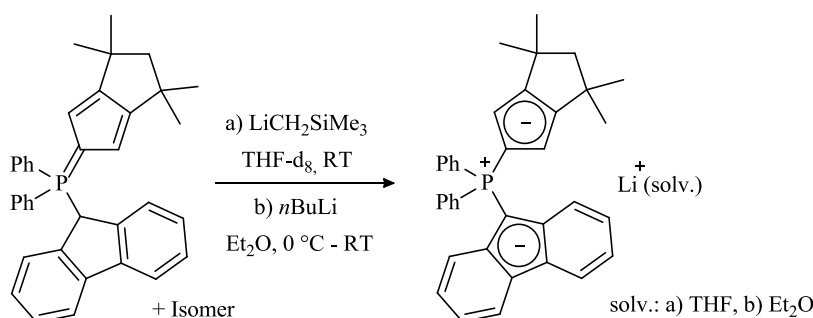
¹³C-NMR (125.8 MHz, THF-d₈): δ = 4.5 (s, SiMe₃); 22.9 (d, ¹J_{CY} = 38.0 Hz, CH₂SiMe₃); 62.1 (d, ¹J_{CP} = 126.6 Hz, 9-C₁₃H₇); 108.8 (d, ¹J_{CP} = 108.4 Hz, 1-C₅H₄); 112.9 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, 2,5-C₅H₄); 115.5 (s, C₁₃H₇); 115.5 (s, C₁₃H₇); 117.1 (s, C₁₃H₇); 119.1 (s, C₁₃H₇); 119.5 (s, C₁₃H₇); 119.8 (d, J_{CP} = 12.3 Hz, 3,4-C₅H₄); 121.9 (s, C₁₃H₇); 125.1 (d, J_{CP} = 4.1 Hz, C₁₃H₇); 127.1 (d, J_{CP} = 13.4 Hz, quart. C₁₃H₇); 129.0 (d, ²J_{CP} = 11.7 Hz, *o*-Ph); 130.7 (d, ¹J_{CP} = 86.7 Hz, *ipso*-Ph); 132.1 (s, *p*-Ph); 133.3 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, quart. C₁₃H₇); 134.8 (d, ³J_{CP} = 10.2 Hz, *m*-Ph); 142.3 (d, J_{CP} = 16.4 Hz, quart. C₁₃H₇); 150.5 (d, J_{CP} = 13.9 Hz, quart. C₁₃H₇); 177.4 (d, ¹J_{CY} = 47.2 Hz, 1-C₁₃H₇) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, THF-d₈): δ = -1.7 (s) ppm.

Elementaranalyse: C₆₈H₆₄P₂Si₂Y₂, 1177.17 g/mol; ber. (gef.): C 69.38 (68.79), H 5.48 (5.46).

5.9 Metallierung von Ph₂P(CpTM)(FluH) (12)

5.9.1 Darstellung von [{Ph₂P(CpTM)(Flu)}Li(sol.)] (38)



a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 17 mg Ph₂P(CpTM)(FluH) (33 µmol, 1.0 eq) und 3 mg LiCH₂SiMe₃ (33 µmol, 1.0 eq) in 0.6 mL THF-d₈ gelöst, durch Schütteln vermischt und NMR-spektroskopisch untersucht.

b) 75 mg Ph₂P(FluH)(CpTM) (0.15 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Et₂O gelöst. Bei 0 °C wurden 0.06 mL *n*BuLi-Lösung (2.597 M in Hexan, 0.16 mmol, 1.05 eq) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt und auf RT erwärmt, woraufhin eine braune Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel und flüchtige Nebenprodukte wurden im FV entfernt. Es wurden 77 mg Ph₂P(Flu)(CpTM)Li (0.15 mmol, quantitativ) als braunes Pulver erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-d₈): δ = 1.27 (s, 12H, Me₂C); 2.08 (s, 2H, H₂C(CMe₂)₂); 5.47 (d, ³J_{HP} = 4.1 Hz, 2H, HC_{C5}); 6.23-6.28 (m, 2H, 1,8-Flu); 6.55-6.67 (m, 4H, 2,7-Flu, 3,6-Flu); 7.23-7.39 (m, 6H, *o,p*-Ph); 7.82-7.87 (m, 2H, 4,5-Flu); 7.89-7.99 (m, 4H, *m*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, THF-d₈): δ = 33.6 (s, CMe₂); 39.7 (d, ⁴J_{CP} = 1.7 Hz, CMe₂); 65.7 (s, CH₂(CMe₂)₂); 68.1 (d, 9-Flu (ein Peak des Dubletts wird von THF verdeckt)); 87.6 (d, ¹J_{CP} = 109.3 Hz, P-C_{C5}); 104.3 (d, ²J_{CP} = 16.0 Hz, HC_{C5}); 113.1 (s, 3,6-Flu); 118.1 (d, ⁴J_{CP} = 1.1 Hz, 4,5-Flu); 119.3 (s, 1,8-Flu); 121.5 (s, 2,7-Flu); 127.8 (d, ²J_{CP} = 11.3 Hz, *o*-Ph); 129.2 (d, ³J_{CP} = 13.1 Hz, 4a,4b-

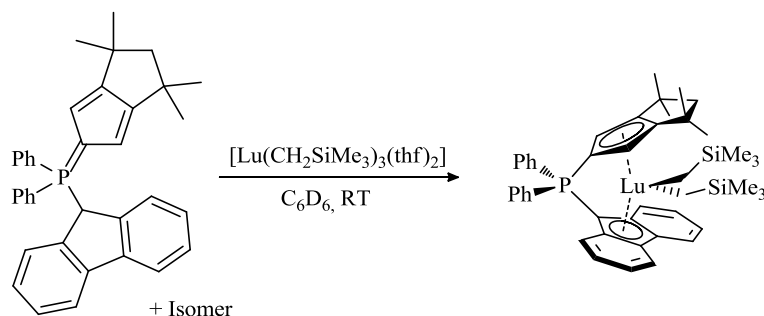
Flu); 130.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, *p*-Ph); 134.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, *m*-Ph); 134.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 85.0$ Hz, *ipso*-Ph); 141.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.8$ Hz, CH- $\text{C}_{\text{C}_5}\text{CMe}_2$); 143.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, 8a,9a-Flu) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF- d_8): $\delta = -0.4$ (s) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Et_2O): $\delta = 1.1$ (s) ppm.

^7Li -NMR (155.4 MHz, THF- d_8): $\delta = -1.1$ (s) ppm.

5.9.2 Darstellung von $\{[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{Flu})]\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}$ (39)



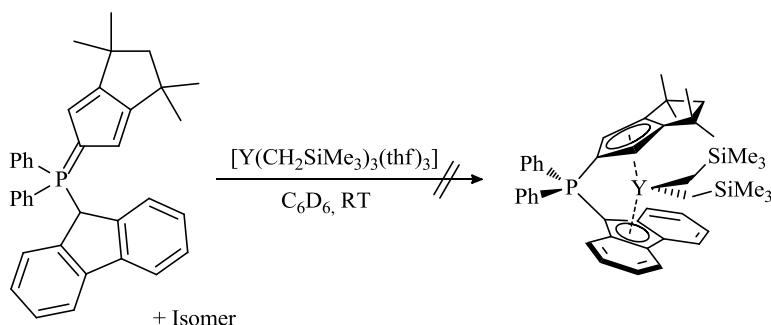
Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 21 mg $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})$ (41 μmol , 1.0 eq) und 24 mg $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (41 μmol , 1.0 eq) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst, durch Schütteln vermischt und NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.54$ (s, 4H, CH_2SiMe_3); 0.26 (s, 18H, SiMe_3); 1.30 (s, 6H, Me_2C); 1.42 (s, 6H, Me_2C); 1.93 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz; 1H, $\text{HHC}(\text{CMe}_2)_2$); 2.65 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 1H, $\text{HHC}(\text{CMe}_2)_2$); 6.52 (d, $^3J_{\text{HP}} = 3.7$ Hz, 2H, HC_{C_5}); 6.73-6.80 (m, 2H, 1,8-Flu); 7.03-7.18 (m, 10H, 2,7-Flu, 3,6-Flu, *o*-Ph, *p*-Ph); 7.74-7.84 (m, 4H, *m*-Ph); 8.29-8.35 (m, 2H, 4,5-Flu) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.5$ (s, SiMe_3); 29.8 (s, Me_2C); 33.4 (s, Me_2C); 40.6 (s, CMe_2); 44.4 (s, CH_2SiMe_3); 60.4 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$); 109.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, HC_{C_5}); 116.5 (s, 3,6-Flu); 119.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, 4,5-Flu); 117.4 (s, 1,8-Flu); 123.4 (s, 2,7-Flu); 128.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, *o*-Ph); 130.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.7$ Hz, *ipso*-Ph); 131.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, 4a,4b-Flu); 132.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, *p*-Ph); 133.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, *m*-Ph); 141.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.3$ Hz, CH- $\text{C}_{\text{C}_5}\text{CMe}_2$); 150.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, 8a,9a-Flu) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.1$ (s) ppm.

9- C_{13}H_9 und P- C_{C_5} wurden nicht detektiert. Während der 2D-NMR-Messungen über Nacht zerfiel der Komplex. Spätere Messungen zeigten weitere Zersetzung.

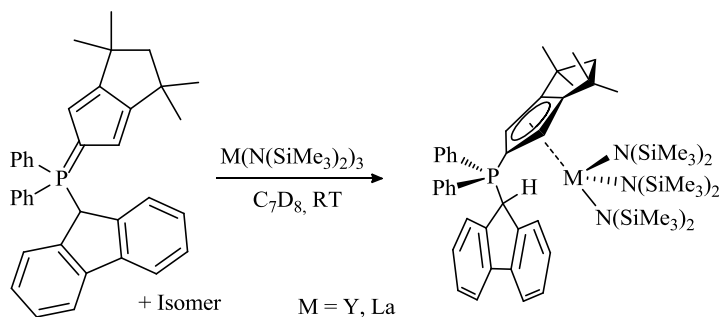
5.9.3 Versuch der Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{Flu})\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 

Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 15 mg $\text{Ph}_2\text{P}(\text{FluH})(\text{Cp}^{\text{TM}})$ (29 μmol , 1.0 eq) und 17 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (29 μmol , 1.0 eq) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst, durch Schütteln vermischt und NMR-spektroskopisch untersucht.

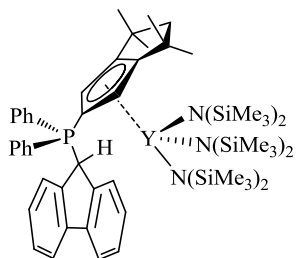
^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.3$ (s, 40%); 0.0 (s, 10%); 1.0 (s, 46%); 2.1 (s, 4%) ppm.

Nach 16 h: ^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.3$ (s, 46%); 1.0 (s, 41%); 2.2 (s, 8%); 10.8 (s, 4%) ppm.

Die Probe wurde im NMR-Rohr für 90 min auf 60 °C erwärmt. Das Signal bei -0.3 ppm nimmt zu, während das Signal bei 1.0 ppm abnimmt. Allerdings entstehen auch zahlreiche neue Signale.

5.9.4 Darstellung von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})\}\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (M = Y (40), La (41))

Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})$ und $\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (M = Y, La) in 0.6 mL C_7D_8 gelöst, durch Schütteln vermischt und NMR-spektroskopisch untersucht.

 $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})\}\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (40)

19 mg $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})$ (37 μmol , 1.0 eq), 21 mg $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (37 μmol , 1.0 eq). Nach kurzem Erwärmen wurde eine braune Lösung des Addukts erhalten.

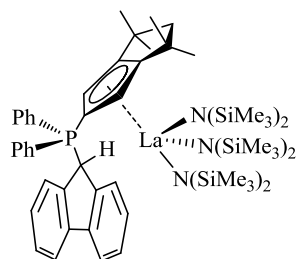
^1H -NMR (300.1 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.26$ (s, 56H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 1.67 (s, 12H, Me_2C); 2.44 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}(\text{CMe}_2)_2$); 4.90 (d, $^2J_{\text{HP}} = 19.7$ Hz, 1H, 9- C_{13}H_9); 6.02 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz, 2H, HC_5); 6.68 (d, 2H,

$^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, 1,8- C_{13}H_9); 6.74-6.81 (m, 4H, *m*-Ph); 6.85-6.93 (m, 4H, *p*-Ph, 2,7- C_{13}H_9); 7.09 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3,6- C_{13}H_9); 7.31-7.40 (m, 4H, *o*-Ph); 7.44 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 4,5- C_{13}H_9) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_7D_8): $\delta = 33.4$ (s, CMe_2); 39.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.7 \text{ Hz}$, CMe_2); 49.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 45.9 \text{ Hz}$, 9- C_{13}H_9); 65.0 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$); 78.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 101.1 \text{ Hz}$, P- C_{CS}); 105.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.0 \text{ Hz}$, HC_{CS}); 120.0 (s, 4,5- C_{13}H_9); 126.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 85.6 \text{ Hz}$, *ipso*-Ph); 127.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1 \text{ Hz}$, 2,7- C_{13}H_9); 127.6 (s, 1,8- C_{13}H_9 von Lösungsmittel verdeckt, über HMQC lokalisiert); 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.7 \text{ Hz}$, 3,6- C_{13}H_9); 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7 \text{ Hz}$, *m*-Ph); 131.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8 \text{ Hz}$, *p*-Ph); 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.7 \text{ Hz}$, *o*-Ph); 139.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.1 \text{ Hz}$, 4a,4b- C_{13}H_9); 142.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.7 \text{ Hz}$, 8a,9a- C_{13}H_9); 146.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.8 \text{ Hz}$, $\text{CH-C}_{\text{CS}}\text{CMe}_2$) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_7D_8): $\delta = 11.8$ (s) ppm.

[{Ph₂P(CpTM)(FluH)}La(N(SiMe₃)₂)₃] (41)



12 mg Ph₂P(CpTM)(FluH) (23 μmol , 1.0 eq), 15 mg La(N(SiMe₃)₂)₃ (23 μmol , 1.0 eq). Es wurde eine gelbe Lösung erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.24$ (s, 56H, N(SiMe₃)₂); 1.67 (s, 12H, Me_2C); 2.44 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}(\text{CMe}_2)_2$); 4.90 (d, $^2J_{\text{HP}} = 19.7 \text{ Hz}$, 1H, 9- C_{13}H_9); 6.02 (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.8 \text{ Hz}$, 2H, HC_{CS}); 6.69 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, 1,8- C_{13}H_9); 6.74-6.81 (m, 4H, *m*-Ph); 6.85-6.93 (m, 4H, *p*-Ph, 2,7- C_{13}H_9); 7.09 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3,6- C_{13}H_9); 7.31-7.40 (m, 4H, *o*-Ph); 7.44 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 4,5- C_{13}H_9) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_7D_8): $\delta = 33.4$ (s, CMe_2); 39.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.7 \text{ Hz}$, CMe_2); 49.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 45.9 \text{ Hz}$, 9- C_{13}H_9); 65.0 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$); 78.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 101.1 \text{ Hz}$, P- C_{CS}); 105.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.0 \text{ Hz}$, HC_{CS}); 120.0 (s, 4,5- C_{13}H_9); 126.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 85.6 \text{ Hz}$, *ipso*-Ph); 127.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1 \text{ Hz}$, 2,7- C_{13}H_9); 127.6 (s, 1,8- C_{13}H_9 von Lösungsmittel verdeckt, über HMQC lokalisiert); 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.7 \text{ Hz}$, 3,6- C_{13}H_9); 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7 \text{ Hz}$, *m*-Ph); 131.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8 \text{ Hz}$, *p*-Ph); 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.7 \text{ Hz}$, *o*-Ph); 139.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.1 \text{ Hz}$, 4a,4b- C_{13}H_9); 142.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.7 \text{ Hz}$, 8a,9a- C_{13}H_9); 146.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.8 \text{ Hz}$, $\text{CH-C}_{\text{CS}}\text{CMe}_2$) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_7D_8): $\delta = 11.8$ (s) ppm.

Die Probe wurde für 16 h auf 60 °C erwärmt.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_7D_8): $\delta = -1.9$ (s, 12%, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Flu})(\text{Cp}^{\text{TM}}\text{H})$), -1.3 (s, 57%); 11.8 (s, 30%, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{FluH})(\text{Cp}^{\text{TM}})$) ppm.

Das Erhitzen der Probe auf 120 °C führte zur Zersetzung des Addukts.

6 Literatur

- ¹ a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62-70; b) W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1-58.
- ² a) R.E. Cramer, M.A. Bruck, J.W. Gilje, *Organometallics* **1986**, *5*, 1496-1499; b) K.A. Rufanov, A. Spannenberg, *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 32-34.
- ³ a) F. Mathey, J.-P. Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690; b) A.R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4157-4165; c) J.H. Brownie, M.C. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734-1754; d) C. Lichtenberg, N.S. Hillesheim, M. Elfferding, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2012**, *31*, 4259-4266; e) F.G. Schröder, C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2013**, *32*, 5082-5091.
- ⁴ a) J.H. Brownie, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2812-2817; b) K.G. Fowler, S.L. Littlefield, M.C. Baird, *Organometallics* **2011**, *30*, 6098-6107.
- ⁵ F.G. Schröder, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2015**, *34*, 1017-1020.
- ⁶ S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 225-230.
- ⁷ K.A. Rufanov, B. Ziemer, M. Hummert, S. Schutte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4759-4763.
- ⁸ T.J. Peckham, A.J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1999**, *18*, 1030-1040.
- ⁹ N. Leyser, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 2155-2161.
- ¹⁰ J.H. Shin, B.M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5155-5159.
- ¹¹ E.D. Brady, S.C. Chmely, K.C. Jayaratne, T.P. Hanusa, V.G. Young, Jr., *Organometallics* **2008**, *27*, 1612-1616.
- ¹² a) K.A. Rufanov, M. V. Lomonosov University of Moscow, *persönliche Mitteilungen*; b) K.A. Rufanov, Poster "Lanthanide Complexes with New bis-Ind & Cp/Flu ansa-Phosphonium-Bridged Ligands – Isolobal Analogues of C₂- and C₅-ansa-Metallocenes of Group 4 Metals", Symposium des Graduiertenkollegs, Technische Universität Berlin, Berlin, **2005**.
- ¹³ E.D. Brady, T.P. Hanusa, M. Pink, V.G. Young, Jr., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6028-6037.
- ¹⁴ E. Urriolabeitia, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 15-48.
- ¹⁵ a) R.E. Cramer, R.B. Maynard, J.C. Paw, J.W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3589-3590; b) R.E. Cramer, M.A. Bruck, F. Edelmann, D. Afzal, J.W. Gilje, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 417-420.
- ¹⁶ G. Wittig, H. Laib, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 57-68.
- ¹⁷ C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3117-3124.
- ¹⁸ W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507-508.
- ¹⁹ J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255-6256.

- ²⁰ B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242-258.
- ²¹ H. Naderer, E. Siebel, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 181-187.
- ²² T.A. Herzog, D.L. Zubris, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11988-11989.
- ²³ K.A.O. Starzewski, W.M. Kelly, A. Stumpf, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2588-2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2439-2443.
- ²⁴ P.J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 67-81.
- ²⁵ a) A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598; b) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345.
- ²⁶ H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- ²⁷ C.J. Schavarien, R. Ernst, W. Terlouw, P. Schut, O. Sudmeijer, P.H.M. Budzelaar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 245-256.
- ²⁸ J.H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, *18*, 6-9.
- ²⁹ D. Bourissou, C. Freund, B. Martin-Vaca, G. Bouhadir, *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 1120-1142.
- ³⁰ a) H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 128-138; b) H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1955-1959; c) H. Yasuda, *Progr. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 573-626.
- ³¹ a) L. Annunziata, A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, Y. Sarazin, J. Okuda, L. Perrin, L. Maron, J.-F. Carpentier, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3312-3322; b) L. Annunziata, M. Duc, J.-F. Carpentier, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7158-7166.
- ³² Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1-22.
- ³³ H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908-4910.
- ³⁴ a) A.W. Smalley, C.E. Sullivan, W.E. McEwen, *Chem. Commun.* **1967**, *1*, 5-6; b) J.C. Kotz, C.L. Nivert, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, 387-406.
- ³⁵ D. Seyferth, H.P. Withers, Jr., *Organometallics* **1982**, *1*, 1275-1282.
- ³⁶ J.B. Woell, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5213.
- ³⁷ R. Breslow, J.W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3950-3952.
- ³⁸ P. Jutzi, K.-H. Schwartzen, A. Mix, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 837-840.
- ³⁹ J. Guschlbauer, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- ⁴⁰ C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- ⁴¹ J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350-365.
- ⁴² H.L. Ammon, G.L. Wheeler, P.H. Watts, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- ⁴³ T.J. Malefetse, G.F. Swiegers, N.J. Coville, M.A. Fernandes, *Organometallics* **2002**, *21*, 2898-2904.

- ⁴⁴ S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3: ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.
- ⁴⁵ O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- ⁴⁶ a) G. Rabe, H.W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, M.G. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 11-19; b) P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 563-564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 583-584.
- ⁴⁷ M. Brookhart, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395-408.
- ⁴⁸ R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 751-767.
- ⁴⁹ A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, De Gruyter, Berlin, **1995**.
- ⁵⁰ a) L.M. Engelhardt, P.C. Junk, C.L. Raston, A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1500-1501; b) H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 588-600.
- ⁵¹ R.A. Williams, T.P. Hanusa, J.C. Huffman, *Organometallics* **1990**, 9, 1128-1134.
- ⁵² D.J. Burkey, E.K. Alexander, T.P. Hanusa, *Organometallics* **1994**, 13, 2773-2786.
- ⁵³ P.S. Tanner, R.A. Williams, T.P. Hanusa, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2234-2235.
- ⁵⁴ R.A. Andersen, R. Blom, C.J. Burns, H.V. Volden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 768-769.
- ⁵⁵ S. Harder, M. Lutz, A.W.G. Straub, *Organometallics* **1997**, 16, 107-113.
- ⁵⁶ M. Gillett-Kunnath, W. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4862-4870.
- ⁵⁷ K. Fichtel, S. Höxter, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2003-2009.
- ⁵⁸ N.K. Hangaly, A.R. Petrov, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 7109-7120.
- ⁵⁹ A. Mandel, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1913-1919.
- ⁶⁰ P.B. Hitchcock, Q. Huang, M.F. Lappert, X.-H. Wei, *Dalton Trans.* **2006**, 2991-2997.
- ⁶¹ W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Auflage, Butterworth-Heinemann, Burlington, **2003**.
- ⁶² G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stolz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- ⁶³ Bruker Optik GmbH, *OPUS 6.5*, Ettlingen, **2009**.
- ⁶⁴ STOE & CIE GMBH, *IPDS Software*, Darmstadt, **1996**.
- ⁶⁵ BRUKER AXS GMBH, *APEX 2*, Karlsruhe, **2012**.
- ⁶⁶ R.H. Blessing, *Acta Cryst. A* **1996**, 51, 33-38.
- ⁶⁷ L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849-854.

- ⁶⁸ A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435-435.
- ⁶⁹ A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115-119.
- ⁷⁰ M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 1103-1103.
- ⁷¹ M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38, 381-388.
- ⁷² G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112-122.
- ⁷³ A. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, 65, 148-155.
- ⁷⁴ CRYSTAL IMPACT GBR, *Diamond 3.2i*, Bonn, **2004**.
- ⁷⁵ J. Aahman, P. Somfai, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 2301-2303.
- ⁷⁶ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 712-713.
- ⁷⁷ M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- ⁷⁸ C.J. Craig, P.D. Zeits, J.H. Reibenspies, S.A. Miller, *Organometallics* **2008**, 27, 3722-3727.
- ⁷⁹ T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Organometallics* **2003**, 22, 877-878.
- ⁸⁰ W.A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1996**.
- ⁸¹ P.B. Hitchcock, A.V. Khvostov, M.F. Lappert, A.V. Protchenko, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 198-204.
- ⁸² K.C. Hultsch, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 228-243.
- ⁸³ B.A. Vaartstra, J.C. Huffman, W.E. Streib, K.G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 121-125.
- ⁸⁴ D.P. Mills, O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, S.T. Liddle, *Dalton Trans.* **2009**, 4547-4555.
- ⁸⁵ S.C. Watson, J.F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165-168.

III CHEMIE DES *ORTHO*-METALLIERTEN HEXAPHENYLCARBODIPHOSPHORANS

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	99
1.1	Carbodiphosphorane	99
1.1.1	Bindungssituation, Struktur und Eigenschaften.....	99
1.1.2	Synthese.....	100
1.1.3	Reaktivität.....	101
1.1.4	Komplexe mit Carbodiphosphoran-Liganden.....	102
1.2	<i>Ortho</i> -dirigierte Metallierung von Aromaten	104
1.3	Pinzettenkomplexe.....	104
1.4	Phosphor-stabilisierte SEM-Carben-Komplexe.....	106
2	Aufgabenstellung.....	111
3	Diskussion eigener Ergebnisse	112
3.1	Vorbemerkungen.....	112
3.2	Neue Festkörpermodifikationen des Hexaphenylcarbodiphosphorans	113
3.3	Lithiierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans.....	115
3.4	Darstellung von SEM-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans	119
3.5	Darstellung von Gruppe 4-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans	128
3.6	Darstellung eines Kupfer-Komplexes des Hexaphenylcarbodiphosphorans	131
3.7	Darstellung von Zink-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans.....	134
3.8	Darstellung von Gruppe 13-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans	140
3.9	Darstellung von Zinn-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans.....	143
3.10	Reaktivitätsuntersuchungen an $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(thf)}_2\text{}]$	147
3.11	Weitere Versuche.....	151
3.11.1	Versuch der Darstellung von Na- und K-Salzen.....	151
3.11.2	Versuch der Darstellung von Komplexen über Amineliminierungen.....	151
3.11.3	Versuch der Darstellung von Komplexen mittlerer und später Übergangsmetalle über Salzeliminierungen	152
4	Zusammenfassung.....	153

5	Experimenteller Teil	157
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	157
5.2	Analytische und spektroskopische Methoden.....	157
5.3	Ausgangsverbindungen.....	157
5.4	Modifizierte Literatursynthesen.....	157
5.4.1	Darstellung von Hexaphenylcarbodiphosphoran $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (42).....	157
5.5	Lithiierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans.....	158
5.5.1	Versuch der Darstellung von $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{Li}]$	158
5.5.2	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ (43)	158
5.6	Darstellung von SEM-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans	159
5.6.1	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Sc}$ (44), Y (45), Lu (46)).....	159
5.6.2	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{thf})_2]$ (47)	161
5.6.3	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{YI}(\text{thf})_2]$ (48).....	161
5.6.4	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Y}$ (49), Sm (50), Nd (51))	162
5.7	Darstellung von Gruppe 4-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans	163
5.7.1	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (52).....	163
5.7.2	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{M}(\text{NMe}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (53), Zr (54)).....	164
5.8	Darstellung eines Kupfer-Komplexes des Hexaphenylcarbodiphosphorans	165
5.9	Darstellung von Zink-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans.....	166
5.9.1	Darstellung von $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (56)	166
5.9.2	Darstellung von $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{ZnEt}_2]$ (57)	166
5.9.3	Darstellung von $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{ZnEt}]$ (58)	167
5.9.4	Versuch der Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Zn}]$	167
5.10	Darstellung von Gruppe 13-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans	168
5.10.1	Darstellung von $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{MMe}_3]$ ($\text{M} = \text{Al}$ (60), Ga (61), In (62)).....	168
5.10.2	Darstellung von $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{InMe}_2]$ (63)	169
5.10.3	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{MMe}]$ ($\text{M} = \text{Al}$ (64), Ga (65), In (66)).....	170
5.11	Darstellung von Zinn-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans.....	171
5.11.1	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Sn}]$ (67).....	171
5.11.2	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{SnIme}]$ (68)	172
5.12	Reaktivitätsuntersuchungen an $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$	172

5.12.1	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\} \text{Y}(\text{NiPr}_2)(\text{thf})_2]$ (69)	172
5.12.2	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\} \text{Y}(\text{NPh}_2)(\text{thf})_2]$ (70)	173
5.12.3	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\} \text{Y} \{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}]$ (71)	173
5.12.4	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\} \text{Y}(\text{thf})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (72)	174
5.12.5	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\} \text{Y}(\text{thf})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (73)	174
5.12.6	Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\} \text{YH}(\text{thf})_2]$ (74)	175
6	Literatur	176

III CHEMIE DES *ORTHO*-METALLIERTEN HEXAPHENYLCARBODIPHOSPHORANS

1 Einleitung

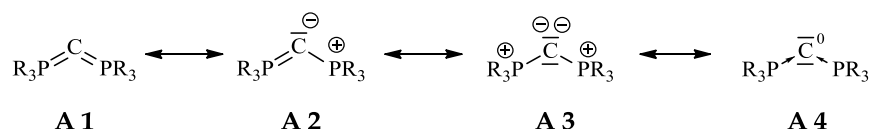
Die folgende Einleitung beruht in überarbeiteter Form auf der Einleitung der eigenen Diplomarbeit, in der erste Untersuchungen zur Chemie des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans durchgeführt wurden.^[1]

1.1 Carbodiphosphorane

Carbodiphosphorane oder Bis(phosphoranylidene)methane sind besondere Phosphorylide, die sich durch zwei kumulierte Ylid-Funktionen auszeichnen. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über diese Verbindungsklasse gegeben werden. Um ausführliche Informationen zu Phosphor-Yliden, Carbodiphosphoranen und weiteren verwandten Liganden zu erhalten, sei auf Übersichtsartikel von KOLODIAZHNYI, PETZ und FRENKING verwiesen.^[2-4]

1.1.1 Bindungssituation, Struktur und Eigenschaften

Für die Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen in Carbodiphosphoranen können verschiedene mesomere Grenzformen **A 1** - **A 4** formuliert werden (s. Schema 1). Über die tatsächlich vorliegende Bindungssituation wurde in der Vergangenheit kontrovers diskutiert.^[5]



Schema 1: Bindungssituation in Carbodiphosphoranen.

RAMIREZ, der das erste Carbodiphosphoran (CDP) synthetisierte, stellte bereits Überlegungen zu möglichen Resonanzformen an. Mithilfe eines Titrationsexperiments mit verdünnter Salzsäure stellte er fest, dass es sich bei dem von ihm synthetisierten Hexaphenylcarbodiphosphoran um eine zweiwertige Base handelt. Folglich nahm er das Vorliegen der bisylidischen Form **A 3** an.^[6]

Über die Jahre wurden weitere CDPs synthetisiert und kristallographisch untersucht. So konnte die Bindungssituation auf Grundlage der P-C-P-Bindungswinkel und P-C-Bindungslängen diskutiert werden.

KASKA *et al.* waren die Ersten, die eine Bindungssituation mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoff **A 4**, die nicht an der chemischen Bindung beteiligt sind, in Betracht zogen.^[7] In neuerer Literatur wird diese Interpretation der Bindung auch von FRENKING *et al.* favorisiert.^[8] Auf

Grundlage theoretischer und experimenteller Untersuchungen legten sie die Beschreibung als divalente Kohlenstoff(0)-Verbindung, in der die Bindung auf P→C-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beruht, nahe. Um die Verbindungsklasse von den Carbenen zu unterscheiden, wurde der Name Carbene eingeführt.^[9] Im Folgenden wird zur Darstellung von Hexaphenylcarbodiphosphoran in Schemata und Abbildungen Form **A 1** verwendet.

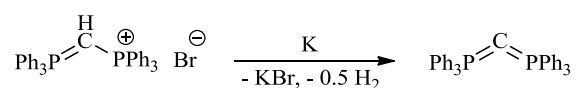
Bemerkenswerte Überlegungen zur Beschreibung der Bindungssituation in CDPs wurden auch von CAVELL *et al.* angestellt,^[10] die CDPs aufgrund ähnlicher Eigenschaften (stabile, neutrale Zwei-Elektronen-σ-Donoren) in die Klasse der Carbene einordnen, obwohl formal keine Resonanzform mit sechs Valenzelektronen gezeichnet werden kann. Neben den „push-push“-Diamino-Carbenen und den „push-pull“-Phosphinosilyl-Carbenen^[11] könnten CDPs, aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Phosphonium-Substituenten, als „pull-pull“-Carbene klassifiziert werden.^[10]

Interessante physikalisch-chemische Eigenschaften zeigt das gut untersuchte Hexaphenylcarbodiphosphoran. So wird bei mechanischer Beanspruchung (Druck / Reibung) von Kristallen elektromagnetische Strahlung emittiert. Dieses Phänomen wird als Tribolumineszenz bezeichnet. Als Ursache nennen die Autoren eine Phasenumwandlung, die mit einer Änderung des P-C-P-Bindungswinkels einhergeht.^[12]

Ebenfalls außergewöhnlich sind die Ergebnisse der ersten Kristallstrukturanalyse von Hexaphenylcarbodiphosphoran.^[13] In der Struktur liegen zwei unabhängige Moleküle vor, deren P-C-P-Bindungswinkel sich um 13.7° unterscheiden (130.1° und 143.8°). Neben der großen Differenz, welche nicht auf Packungseffekte und intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann, fallen die großen Abweichungen von dem für allenartige Systeme der zweiten Periode erwarteten Bindungswinkel von 180° auf, auch wenn eine leicht gewinkelte Geometrie aufgrund der Einführung von Elementen höherer Periode bekannt ist.^[14,15] Die ylidischen P-C-Bindungslängen liegen mit 1.629 Å und 1.633 Å im Bereich von P-C-Doppelbindungen (vgl. d(P=CH₂) in Ph₃P=CH₂ = 1.661 Å).^[16] Wenig später wurde festgestellt, dass Hexaphenylcarbodiphosphoran neben den tribolumineszierenden, monoklinen Kristallen auch eine nicht tribolumineszierende, rhombische Kristallstruktur annehmen kann.^[17] Dieses Auftreten mehrerer Modifikationen einer Substanz wird als Polymorphie bezeichnet.

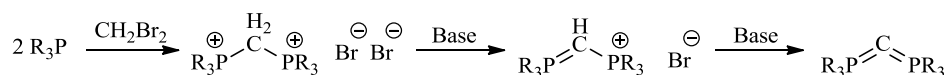
1.1.2 Synthese

Bereits 1961 synthetisierten RAMIREZ *et al.* mit Hexaphenylcarbodiphosphoran Ph₃P=C=PPh₃ erstmalig ein CDP. Dies gelang durch Deprotonierung eines Ylid-Phosphoniumsalzes mit elementarem Kalium.



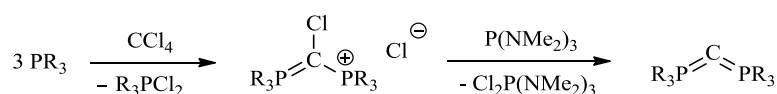
Schema 2: Synthese von Hexaphenylcarbodiphosphoran durch RAMIREZ *et al.*.^[6]

Diese Methode der Deprotonierung in Kombination mit einer Redoxreaktion stellt eine irreversible Reaktionsfolge zur Darstellung von CDPs dar. Deutlich milder verläuft die Reaktion, wenn anstelle von Kalium mit Basen wie Natriumamid, oder Butyllithium gearbeitet wird. Schema 3 zeigt die allgemein gültige Syntheseroute zu CDPs.^[18-20]


 Schema 3: Allgemeine Synthese von Carbodiphosphoranen durch Dehydrohalogenierung.^[18-20]

Formal werden zwei Äquivalente Phosphin mit einem Äquivalent Dihalogenmethan zu einem Bis-Phosphoniumsalz umgesetzt. Die zweifache Dehydrohalogenierung liefert das CDP. Das erste Proton kann mit einer schwachen Base abstrahiert werden (RAMIREZ verwendete Natriumcarbonat), während für die zweite Deprotonierung starke Basen notwendig sind. In der Regel werden die Deprotonierungen in einem Schritt durchgeführt.

Eine weitere Methode der Synthese von CDPs ist in Schema 4 gezeigt. Formal werden drei Äquivalente Phosphin mit einem Äquivalent Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Das entstandene Ylid-Phosphoniumsalz wird mit Tris(dimethylamino)phosphin zum CDP dehalogeniert.^[21,22]


 Schema 4: Allgemeine Synthese von Carbodiphosphoranen durch Dehalogenierung.^[21,22]

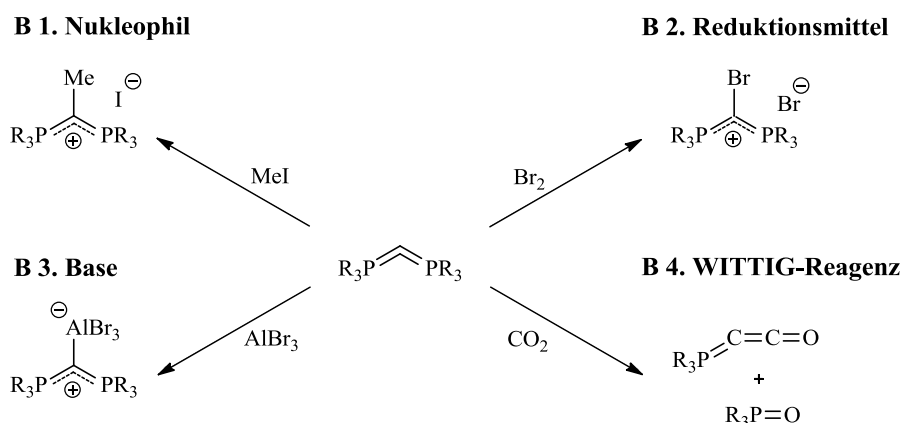
Nachteilig sind hierbei der Einsatz von Tetrachlorkohlenstoff und $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ sowie der nicht atomökonomische Reaktionsverlauf durch den „Verlust“ eines Äquivalents Phosphin durch die Bildung von Dichlorphosphoran zu nennen.

Die zwei Methoden stellen die Hauptzugangswege zu CDPs dar, da sie verschiedene Substituenten R ($\text{R} = \text{Aryl}$,^[6] Alkyl ,^[19] Amin ,^[23] Halogen ^[24]) tolerieren. Es sind jedoch auch weitere, seltener angewandte Möglichkeiten bekannt. So sind u. a. einige Umlagerungen in der Literatur beschrieben, die zu CDPs führen.^[25-27] Neben den bereits erwähnten offenkettigen CDPs wurden auch cyclische CDPs synthetisiert.^[28-32]

Bei der Synthese sollte stets unter inerten Bedingungen gearbeitet werden, da sowohl CDPs, als auch die Phosphoniumsalz-Vorläufer aufgrund der hohen Oxophilie des Phosphors mit Wasser zu Phosphinoxiden reagieren. Näheres über die Hydrolyse von Triphenylphosphinalkylenen ist in der Literatur zu finden.^[33]

1.1.3 Reaktivität

CDPs sind von hoher Reaktivität und zeigen ein für Ylide typisches Reaktionsverhalten (s. Schema 5). Das zentrale Kohlenstoffatom ist ein starkes Nukleophil. Es sind eine Vielzahl von Reaktionen (z. B. Alkylierungen, Silylierungen) mit verschiedenen Elektrophilen bekannt (s. Schema 5, **B 1**).^[34] CDPs können auch als Reduktionsmittel fungieren. Dies wurde bereits 1961 in den ersten Arbeiten von RAMIREZ untersucht (**B 2**).^[6] Des Weiteren sind CDPs starke Basen mit einer extrem hohen Protonenaffinität.^[9] Neben BRØNSTED- weisen sie auch LEWIS-Basizität auf (**B 3**).^[35] Die Reaktion von CDPs mit CO_2 und Carbonylen führt in einer WITTIG-Reaktion zu Ketenen und Allenen (**B 4**).^[36]



Schema 5: Beispiele für das Reaktionsverhalten von Carbodiphosphanen.

1.1.4 Komplexe mit Carbodiphosphan-Liganden

CDPs eignen sich, genau wie Phosphor-Ylide, sehr gut als Komplexliganden für metallorganische Verbindungen.^[37] Abbildung 1 zeigt eine Übersicht über bisher realisierte Übergangsmetall (ÜM)-Komplexe mit CDP-Liganden.

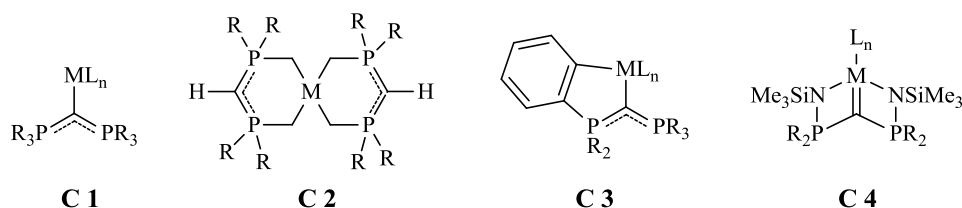


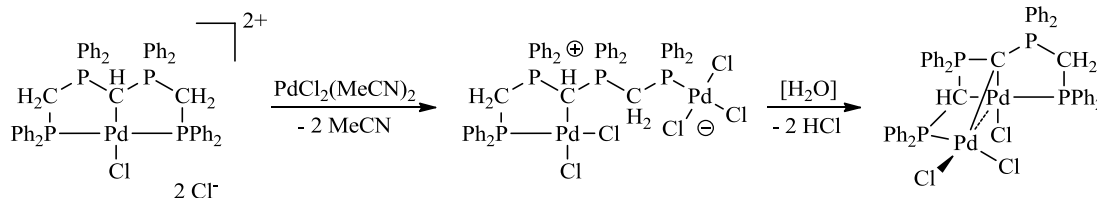
Abbildung 1: Bislang beschriebene Koordinationsmodi von Carbodiphosphanen in Übergangsmetallkomplexen.

Im einfachsten Fall (**C 1**) doniert der durch Delokalisierung stabilisierte, dicarbanionische Kohlenstoff an ein Metall. Dieser Komplexotyp wurde für zahlreiche Metalle ($M = \text{Mo},^{[38]} \text{W},^{[39,40]} \text{Mn},^{[41]} \text{Re},^{[42]} \text{Ru},^{[43]} \text{Rh},^{[44]} \text{Ni},^{[45]} \text{Pt},^{[46]} \text{Cu},^{[47,48]} \text{Ag},^{[49]} \text{Au},^{[50]} \text{Zn}, \text{Cd},^{[51]} \text{Hg}^{[52]}$) realisiert.

Komplexe des Typs **C 2** können mit CDPs, die an beiden Phosphoratomen wenigstens einen Substituenten mit einem Proton in α -Position aufweisen, gebildet werden. Diese Art von Liganden verhält sich im Gegensatz zum komplett arylierten Grundkörper ambident und bildet Chelat-Komplexe. Beispielsweise wird bei der Umsetzung von Zinkalkylen ZnR_2 mit Hexamethylcarbodiphosphan ein Komplex des Typs **C 2** gebildet. Dabei wird ein Proton des Liganden in einer Alkaneliminierung abstrahiert und es findet ein Protonenshift von einer Methylgruppe zum zentralen C-Atom statt. Komplexe dieser Art sind mit zweiwertigem Ni, Pd, Pt, Zn, Cd sowie Au(III)^[53], Hg(II)^[54] und Au(I)^[55] als Zentralmetall bekannt.

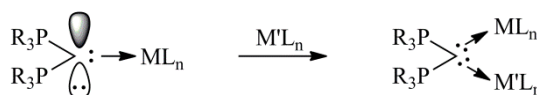
Im Typ **C 3** liegen CDP-Liganden mit mindestens einem Aryl-Substituenten in *ortho*-metallierter Form vor. Dabei kann der Ligand einfach und doppelt *ortho*-metalliert im Komplex vorliegen.^[10] Letzterer Fall wird auch als Pinzettenkomplex bezeichnet und stellt einen weiteren Vertreter des Typ **C 4** dar. Die *ortho*-Metallierung wird in Kapitel 1.2 erläutert. Weitere prominentere Verbindungen dieser Ligandklasse beinhalten Amido- oder Schwefeldonoren am Phosphoratom.^[56,57] Auf diese Verbindungsklasse wird in Kapitel 1.4 genauer eingegangen.

Ein besonderer CDP-Pinzettenkomplex sowie dessen Synthese ist in Schema 6 dargestellt. Über eine Deprotonierung des CDP-Kohlenstoffatoms und C-H-Aktivierung an einer Methylengruppe wird ein Komplex erhalten, in dem erstmals zwei Palladiumzentren an dem CDP-Kohlenstoff koordiniert sind.^[58]



Schema 6: Darstellung eines CDP-Komplexes mit zwei Pd-Zentren am zentralen CDP-Kohlenstoff.^[58]

Neben den beschriebenen Komplexen **C 1-C 4** werden in der neueren Literatur heterobimetallische Komplexe beschrieben, in denen das zentrale Kohlenstoffatom an zwei unterschiedliche Metallzentren M und M' doniert (s. Schema 7). Aufgrund der erzwungenen räumlichen Nähe der Metalle zeigen die Komplexe zentrale Chiralität. Aktuell wird an Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse geforscht.^[59]



Schema 7: Darstellung heterobimetallischer Spezies.^[59]

Zudem sind CDP-Komplexe, die dem Typ **C 1** zugeordnet werden können, mit Hauptgruppen-Metallen (z. B. Be^[60], Al, Ga^[61], In^[62], Ge, Sn^[63]) bekannt.^[53] Auf die entsprechende Gruppe 13-Verbindungen wird in der Diskussion genauer eingegangen (s. Kapitel 3.8). Des Weiteren wurden zahlreiche Hauptgruppen LEWIS-Säuren (S, Se,^[64] I⁺,^[65] H⁺, Cl⁺, B^[35]) erfolgreich mit CDPs umgesetzt. Erst 2013 wurden theoretische Studien zu den Donor-Akzeptor-Verbindungen [(PPh₃)₂C→EH₂] (E = Be, B⁺, C²⁺, N³⁺, O⁴⁺) und zur Synthese des Dikations [(PPh₃)₂C=CH₂]²⁺ beschrieben.^[66]

Am eigenen Fachbereich wird ebenfalls intensiv an CDPs geforscht. Neben den präparativen Arbeiten von PETZ untersuchen FRENKING und TONNER Carbodiphosphorane und deren Verwandte aus der theoretischen Perspektive. So wurden neben den bereits erwähnten Veröffentlichungen beispielsweise theoretische Studien zu CDP-Analoga E(PPh₃)₂ mit E = Si-Pb, bzw. deren Wolfram-Komplexen [{E(PPh₃)₂}W(CO)₄] durchgeführt.^[67] Auch wurden die zu Carbonen CL₂ isoelektronischen homologen Borylen-Komplexe (BH)L₂ und kationischen Stickstoff-Komplexe (N⁺)L₂ untersucht.^[68]

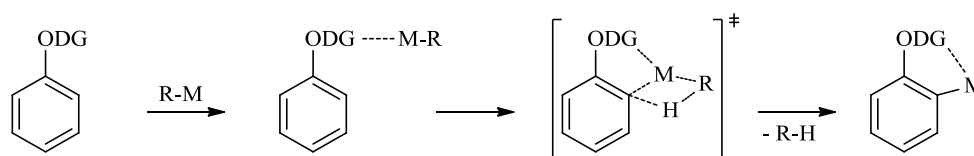
Da CDPs als σ - und π -Donor-Ligand zu einem Zentralatom agieren können, bergen sie großes Potenzial in katalytischen Prozessen, in denen starke Donor-Liganden benötigt werden. In einer Veröffentlichung von 2008 diskutieren FRENKING *et al.* den Einsatz von CDPs in GRUBBS-Katalysatoren. Auf Grundlage theoretischer Arbeiten kamen sie zu dem Ergebnis, dass CDP-Komplexe aufgrund des stärkeren Donorcharakters eine höhere katalytische Aktivität als die klassischen Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen zeigen sollten.^[43] In ersten Katalyseversuchen wurden cyclische CDPs des Cu(I) und Au(I) in der *anti*-MARKOVNIKOV-Hydroaminierung und -Hydroalkoxylierung von Acetonitril getestet.^[69] Zudem wurden Au(I)-Komplexe des Hexaphenylcarbodiphosphorans in typischen Au(I)-katalysierten Transformationen (Benzylierung,

Hydroarylierung, intermolekulare Cyclopropanierung, intramolekulare [4+2] Cycloaddition, Cycloisomerisierung) bezüglich ihrer Selektivität und Ausbeute untersucht.^[70]

Problematisch bei der Darstellung von CDP-ÜM-Komplexen ist die potentielle Zersetzung der Liganden, hervorgerufen durch die Dissoziation von Phosphinen,^[39] WITTIG-artige Reaktionen^[41] und Phenyl-*ortho*-Metallierung.^[46] Es sind jedoch nicht alle erwähnten Reaktionen unerwünscht. So stellen, wie oben erwähnt, die durch Phenyl-*ortho*-Metallierung erhaltenen Komplexe eine eigene Klasse an ÜM-Komplexen dar (C 3 und C 4).

1.2 *Ortho*-dirigierte Metallierung von Aromaten

Die dirigierte Metallierung ist schon seit vielen Jahren bekannt. Bereits 1934 beobachteten GILMAN *et al.* bei der Umsetzung von Dibenzofuran mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ die Metallierung in 4-Position.^[71] Wenig später wurde von GILMAN und WITTIG über die Deprotonierung von Anisol und weiterer funktionalisierter Aromaten mit *n*-Butyllithium in *ortho*-Position berichtet.^[72] ROBERTS postulierte, dass die *ortho*-dirigierende Gruppe (ODG) ein freies Elektronenpaar besitzen muss, das das Metallatom der Base koordinieren kann.^[73] Somit wird der basische Rest fixiert und die Deprotonierung erfolgt in räumlicher Nähe zur ODG – in *ortho*-Position. Durch Reaktivitätsstudien (u. a. von GILMAN *et al.*^[74] und HAUSER *et al.*^[75]) wurden schließlich grundlegende Kenntnisse über die *ortho*-dirigierte Metallierung erhalten. Der Mechanismus ist in Schema 8 dargestellt. Das Zentralmetall wird zunächst durch die ODG koordiniert, was NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.^[76] Die Reaktion durchläuft einen Übergangszustand und die *ortho*-metallierte Spezies wird unter C-H-Aktivierung erhalten.



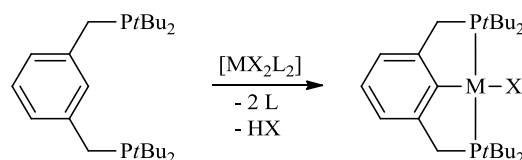
Schema 8: Mechanismus der *ortho*-dirigierten Metallierung.

In der Literatur werden auch die Begriffe „dirigierte *ortho*-Metallierung“,^[77] „durch Komplexbildung induzierte Nachbargruppeneffekte“^[78] und „kinetisch verstärkte Metallierung“^[79] verwendet.

Die untersuchten Reaktionen fokussierten sich anfangs v. a. auf die Lithiierung verschiedener Substrate, jedoch zeigen andere Metalle analoges Reaktionsverhalten. In neuerer Literatur wird über diverse *ortho*-metallierte Übergangsmetallkomplexe berichtet. Es sei auf einen Übersichtsartikel aus dem Jahr 2006 verwiesen.^[80]

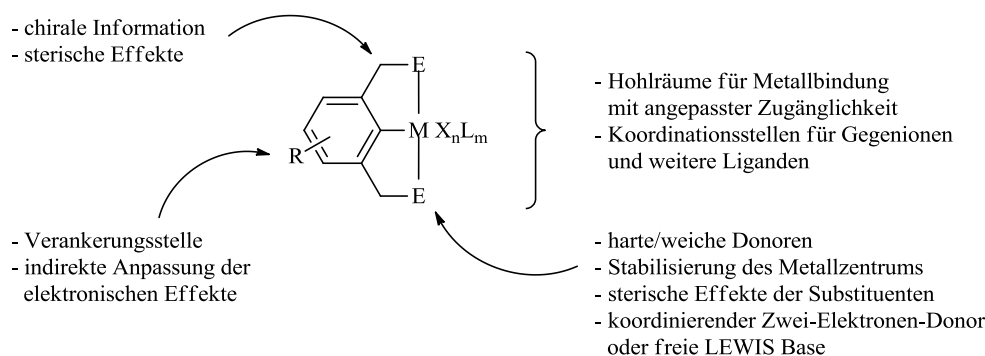
1.3 Pinzettenkomplexe

Im Jahr 1976 berichteten MOULTON und SHAW erstmals von der Darstellung eines neuen, dreizähligen, monoanionischen Liganden der Form $[\text{2,6-}(t\text{Bu}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$.^[81] Die ersten von ihnen entwickelten sogenannten Pinzettenkomplexe enthielten Nickel, Palladium, Platin, Rhodium und Iridium als Zentralmetall und 2,6-Bis[(di-*t*-butylphosphino)methyl]phenyl als Ligand.


 Schema 9: Metallierung des protonierten Pinzettenliganden zum Pinzettenkomplex (M = Ni, Pd, Pt; X = Cl, Br).^[81]

Wenig später wurden weitere Pinzettenliganden der allgemeinen Form $[2,6-(ECH_2)_2C_6H_3]^-$ entwickelt. Zwei neutrale Zwei-Elektronen-Donoren E wie zum Beispiel NR^{\prime}_2 ,^[82] PR^{\prime}_2 ,^[83] AsR^{\prime}_2 ,^[84] OR^{\prime} ,^[85] oder SR^{\prime} ^[86] und das anionische Arenkohlenstoffatom bilden in den Komplexen die Bindungen vom Liganden zum Metall. Diese Koordination hat die Ausbildung zweier fünf-gliedriger Metallazyklen zur Folge. Die Knüpfung der M-C- σ -Bindung kann über unterschiedliche Syntheserouten erfolgen und hängt stark von der Art des Metalls und der Donoratome E ab. Mögliche bekannte Wege sind C-H-Aktivierung, Transmetallierung oder oxidative Addition. Für weitere Informationen sei auf einen Übersichtsartikel von VAN KOTEN verwiesen.^[87]

Was allerdings macht die Pinzettenliganden so besonders und differenziert sie von anderen Liganden? Ein Hauptziel der Organometallchemie und Katalysatorsynthese ist es, Ligandsysteme zu entwickeln, mit denen die Eigenschaften des Zentralmetalls leicht gesteuert werden können. In Pinzettenkomplexen kann bereits eine kleine Änderung der Ligandsphäre große Änderungen in den elektronischen und sterischen Eigenschaften des Komplexzentrums bewirken. Über die Größe von Donorsubstituenten kann beispielsweise Einfluss auf die Sterik genommen werden, über deren elektronenschiebende oder -ziehende Eigenschaften wird die Elektronenstruktur beeinflusst. Eine Übersicht über Modifizierungsmöglichkeiten der Ligandsphäre ist in Schema 10 am Beispiel der bereits erwähnten Komplexe $[2,6-(ECH_2)_2C_6H_3]MX_nL_m$ dargestellt.


 Schema 10: Modifizierungsmöglichkeiten für Pinzettenliganden und Effekte auf die Eigenschaften des Komplexzentrums.^[87]

Die Forschungsarbeiten an den bisher diskutierten, mittlerweile gut untersuchten, funktionalisierten Aryl-Liganden stellten den Einstieg in das Feld der Pinzettenliganden dar. Charakteristisch ist die Tridentabilität, die in Komplexen zu einer meridionalen Konfiguration führt. Aufgrund der starren Geometrie der Pinzettenkomplexe zeigen sie ähnlich wie *Constrained-Geometry*-Komplexe eine erhöhte thermische Stabilität. In der Regel sind die Liganden symmetrisch aufgebaut. Es wurden jedoch auch unsymmetrische Pinzettenliganden beschrieben.^[88] Heute sind zahlreiche Pinzettenkomplexe mit unterschiedlichen Liganden und diversen Übergangs- und Hauptgruppenmetallen bekannt. Auf für diese Arbeit relevante Verbindungen wird in den jeweiligen Abschnitten des

Diskussionsteils eingegangen. Abbildung 2 zeigt drei ausgewählte Beispiele. Im links abgebildeten Pyridin-Derivat koordinieren neben dem Pyridin-Stickstoff zwei Kohlenstoffatome des heterozyklischen Carbens an Palladium,^[89] mittig ist ein Anthracen-basierter Pinzettenkomplex gezeigt^[90] und rechts ein Pinzettenkomplex des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans.^[91] Letzteres Ligandsystem $[C((C_6H_4)PPh_2)_2]^{2-}$ stellt die Basis der vorliegenden Arbeit dar. Bekannte Verbindungen mit diesem Motiv werden in Abschnitt 3.1 vorgestellt.

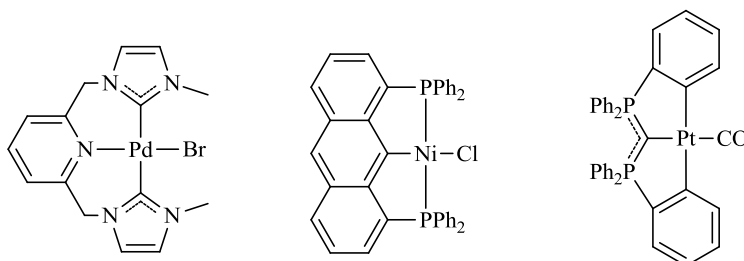


Abbildung 2: Beispiele für CNC-, PCP- und CCC-Pinzettenkomplexe.^[89-91]

Herausragende Bedeutung haben die, nach den Donoratomen des Pinzettenliganden benannten, PCP- und NCN-Pinzettenkomplexe. In zahlreichen Veröffentlichungen werden die Anwendungen der Komplexe in der Katalyse beschrieben. So wurden Pinzettenkomplexe beispielsweise erfolgreich in C-C-Kupplungsreaktionen (HECK, SUZUKI und STILLE-Kupplung), in der Dehydrogenierung von Alkanen, in Wasserstoff-Transferreaktionen, in Aldolkondensationen und in der asymmetrischen allylischen Alkylierung eingesetzt.^[92,93] Potentielle Anwendungen können zudem auf den Gebieten der Gasspeicherung und opto-elektronischen Schalter,^[94] Photosensibilisatoren^[95] und in Biohybriden^[96] gefunden werden.

Die Bücher „*The Chemistry of Pincer Compounds*“ von MORALES-MORALES und JENSEN sowie „*Organometallic Pincer Chemistry*“ von VAN KOTEN und MILSTEIN bieten einen umfassenden Gesamtüberblick über die Chemie von Pinzettenverbindungen.^[97]

1.4 Phosphor-stabilisierte SEM-Carben-Komplexe

In Kapitel 1.1.4 wurden verschiedene Komplexe mit CDP-Liganden vorgestellt. An dieser Stelle soll nochmals auf den Komplexotyp **C 4** (s. Abbildung 1) – Pinzettenkomplexe –, bzw. den Charakter der Metall-CDP-Kohlenstoff-Bindung in den entsprechenden Komplexen eingegangen werden. In Abbildung 1 ist die zu diskutierende Bindung als Doppelbindung dargestellt, was jedoch nicht immer korrekt ist und vom Zentralmetall M abhängt. Im Folgenden soll die Bindungssituation, insbesondere für SEM-Komplexe, beleuchtet werden. Für Informationen zu Carben-Komplexen verschiedenster Metalle des PSE, basierend auf Dilithium-Methandiiden, sei auf einen aktuellen Übersichtsartikel von GESSNER *et al.* verwiesen.^[98]

In der Literatur sind zahlreiche Übergangsmetall-Komplexe mit Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen beschrieben.^[99,100] Das Interesse an diesen Verbindungen ist durch die Anwendung in zahlreichen industriellen Prozessen begründet. So spielen Übergangsmetall-Carben-Komplexe eine wichtige Rolle in der Olefinmetathese,^[101] im FISCHER-TROPSCH-Prozess^[102] und in zahlreichen weiteren organischen Reaktionen.^[103]

Lanthanoid-Komplexe mit Mehrfachbindungen zu Hauptgruppenelementen sind ebenfalls im Blickpunkt der Forschung, da die im Vergleich zu den übrigen Übergangsmetallen erhöhte LEWIS-Azidität des Zentralmetalls zu neuartigen Reaktivitätsmustern führen sollte. Es sind jedoch bisher nur wenige Vertreter von Lanthanoid-Carben-Addukten bekannt.^[104] Ein Grund für die begrenzte Anzahl an synthetisierten SEM-Carben-Komplexen könnte im großen Unterschied der Orbitalenergien der energetisch hochliegenden Lanthanoiden-Orbitale ($5d_\pi$) und der energetisch tiefliegenden Ligand-Orbitale ($2p_z$) liegen (s. Abbildung 3).

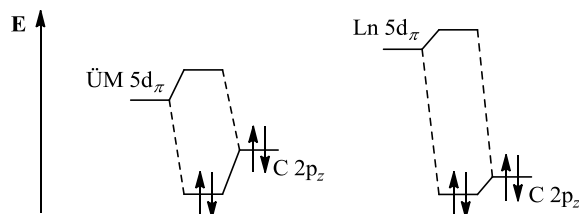


Abbildung 3: Relative Energien der $M(5d_\pi)$ und $C(2p_z)$ -Orbitale in SCHROCK-Alkylidenen.^[105]

Im Gegensatz zu Übergangsmetall-Carben-Komplexen, deren Bindungssituation weitgehend verstanden ist, sind in der Chemie der Lanthanoid-Carbene viele Fragen ungeklärt.

Die „klassische“ M-C-Doppelbindung in FISCHER-Carbenen resultiert aus einer σ -Hinbindung zwischen einem gefüllten Orbital am Kohlenstoff und einem leeren Orbital des Metalls, sowie einer π -Rückbindung zwischen besetzten Metallorbitalen und leeren Ligand-Orbitalen. Beide Bindungsanteile verstärken sich durch den Donor-Akzeptor-Synergismus.^[106] Lanthanoide sind jedoch nicht zu einer solchen π -Rückbindung fähig, da die d-Orbitale leer und die f-Orbitale zu diffus sind. Die Doppelbindung muss also auf eine andere Weise gebildet werden. Da Lanthanoide elektronenarm sind, müssen die Elektronen zum Aufbau der Doppelbindung von nukleophilen, elektronenreichen Liganden doniert werden. Die Carben-Einheit im resultierenden Komplex muss also nukleophiler Natur sein und kann in die Klasse der SCHROCK-Typ-Alkylidene eingeordnet werden.

Über den Charakter der Ln-C-Bindung in Lanthanoid-Komplexen wird kontrovers diskutiert. EISENSTEIN *et al.* berechneten mit Hilfe von *natural bond orbital* (NBO)-Ladungs-Analysen eine Atomladung von +2.3 am Lanthanatom in $\text{La}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, was für einen hohen ionischen Anteil der Bindung spricht.^[107] Es liegt also ein koordiniertes Anion vor, dessen Ladung innerhalb des Liganden delokalisiert ist. Im Widerspruch dazu stehen MULLIKEN-Berechnungen von CLARK *et al.* an $\text{Sm}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, die eine Atomladung von +0.54 am Samarium und somit kovalente Bindungseigenschaften vorhersagen.^[108] Eine Beschreibung der Bindung ist also schwierig. Das stark elektropositive Metall spricht für eine Bindung mit ionischem Charakter, während die β -Si-C-agostische Wechselwirkung und die Beteiligung von Metall-d-Orbitalen zur Bindung einen hohen kovalenten Bindungsanteil erwarten lassen.^[105]

Der erste Carben-Lanthanoid-Komplex wurde 1979 von SCHUMANN und MULLER beschrieben. Sie beobachteten die Zersetzung von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$. Dabei wird unter Eliminierung von Tetramethylsilan $\text{Li}[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{CHSiMe}_3)]$ gebildet. Das Produkt wurde mittels Elementaranalyse nachgewiesen.^[109] Der erste strukturell charakterisierte Ln-Carben Komplex wurde 2000 von CAVELL *et al.* durch doppelte Deprotonierung eines Bis-Iminophosphorans mit $[\text{Sm}(\text{NCy}_2)_3(\text{thf})]$ erhalten.^[56] Die Länge der Samarium-Kohlenstoff-Bindung im Komplex beträgt 2.467(4) Å. Während

die Autoren die Bindungslänge als beachtlich kürzer als in durchschnittlichen Sm-C-Bindungen beschreiben, ordnen GIESBRECHT und GORDON die Länge in den Bereich der Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen ein. Der Grund für diesen Widerspruch liegt darin, dass im ersten Fall eine durchschnittliche Länge der Sm-C-Einfachbindung von 2.743 Å angenommen wird und im zweiten Fall von 2.480 Å.^[105] Die angegebenen Bindungslängen beruhen auf der Untersuchung bekannter, von den Autoren als repräsentativ angesehener Strukturen mit Sm-C-Einfachbindung in der Cambridge-Struktur-Datenbank. Die Bindungssituation in vielen literaturbekannten, vermeintlichen Carben-Komplexen sollte also kritisch betrachtet werden.

Die Strategie der Darstellung von $\text{Ln}=\text{C}$ -Doppelbindungen durch die Reaktion eines elektronenarmen Metalls mit stabilen, geminalen Dianionen, die Vier-Elektronen-Donoren darstellen, wurde weiterverfolgt, obwohl die Doppelbindung nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Eine Vorstellung der wechselwirkenden Orbitale in solchen Komplexen ist in Abbildung 4 gezeigt.

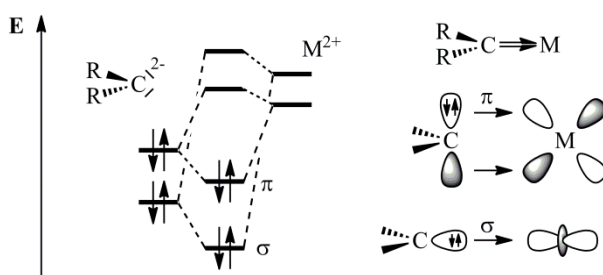


Abbildung 4: Vorstellung der Bindung in einem SEM-Carben-Komplex mit stabilem geminalen Dianion ($\text{R} = \text{EWG}$).^[110]

Die σ -Bindung wird durch die Wechselwirkung eines besetzten p_z -Orbitals des Kohlenstoffatoms mit einem leeren d_z^2 -Orbital des Metalls aufgebaut. Die π -Bindung resultiert aus der Wechselwirkung eines besetzten $p_{xz/yz}$ -Orbitals des Kohlenstoffs mit einem leeren $d_{xz/yz}$ -Orbital des Metalls.

LE FLOCH *et al.* veröffentlichten 2004 das Dianion eines Bis-Sulfidophosphorans (Bis(thiophosphinoyl)methandiid), in dem der Stickstoff-Donor des Bis-iminophosphorans gegen einen Schwefel-Donor ausgetauscht wurde.^[111] Die Thiophosphinoyl-Gruppe ist genau wie die Phosphonat-Gruppe in der Lage, das dianionische Kohlenstoff-Zentrum durch negative Hyperkonjugation zu stabilisieren. Dabei wird Elektronendichte aus dem Kohlenstoff p_π -Orbital in das energetisch niedrigliegende σ^* -Orbital der P-S-Bindung doniert.^[110]

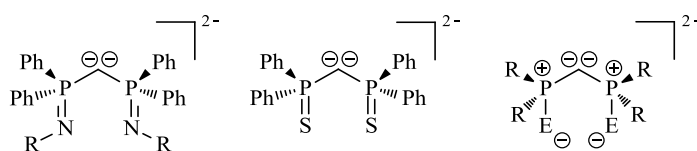


Abbildung 5: Geminale Dianionen und nach DFT-Berechnungen treffendste LEWIS-Grenzformel ($\text{E} = \text{NR}'$, S, O).^[110]

Die in Abbildung 5 gezeigten geminalen Dianionen werden, wie in Kapitel 1.3 beschrieben, als Pinzetten-Liganden bezeichnet. In der neueren Literatur wird auf Basis von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Studien die Bindung von Pinzetten-Komplexen mit $[\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]^{2-}$ als Ligand diskutiert.^[112] Die elektronische Struktur der Carben-Liganden wird demnach am besten durch die dipolare Resonanzform $\text{N}^--\text{P}^+-\text{C}^{2-}-\text{P}^+-\text{N}^-$ beschrieben (s. Abbildung 5, rechts). Die Ligand-Metall-Bindung ist also stark polarisiert und wird demnach besser als Methandiid- M^{n+} -Interaktion, denn als „richtige“ M-C-Doppelbindung angesehen.^[113] Der Unterschied von SEM-Carbenen zu klassischen

Übergangsmetall-Carbenen und -Alkylidenen vom FISCHER- und SCHROCK-Typ wird auch in einer Veröffentlichung von MINDIOLA und SCOTT aus dem Jahr 2011 diskutiert.^[114]

In der letzten Zeit wurden zahlreiche SEM-Carben-Komplexe von LIDDLE *et al.* und LE FLOCH *et al.* publiziert. Mit Bis(iminophosphoran)methanen sind Verbindungen des Y,^[115] La,^[116] Ce,^[117] Pr,^[117] Nd,^[118] Sm,^[117,56] Gd,^[117] Dy,^[117] Er,^[115] und mit Bis(thiophosphinoyl)methanen Verbindungen des Sc,^[119] Sm^[57] und Tm^[120] synthetisiert und charakterisiert worden. Abbildung 6 zeigt schematisch einen Phosphor-stabilisierten Carben-Komplex vom Pinzetten-Typ.

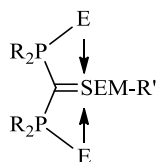
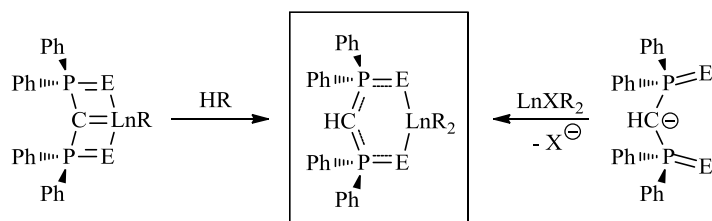


Abbildung 6: Phosphor-stabilisierter Carben-Komplex vom Pinzetten-Typ ($E = NR''$, S ; $R' = \text{Hal, Alk}$).

Es stellt sich die Frage, warum die Verbindungen als Carben-Komplexe bezeichnet werden und stets eine M-C-Doppelbindung in den Abbildungen verwendet wird. Der Ligand zeigt zwar, wie in Kapitel 1.1 erwähnt, starke Parallelen zu Carbenen, die synthetisierten Komplexe weisen jedoch bei der Untersuchung der entsprechenden Bindungslängen in den Molekülstrukturen keine Doppelbindung auf. LE FLOCH *et al.* rechtfertigen diese Klassifizierung mit durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen, die zeigen, dass die Komplexe analog zu SCHROCK-Alkyliden-Komplexen reagieren. Zudem weisen sie darauf hin, dass die Natur der M-C-Bindung nicht allein über die Bindungslänge charakterisiert werden kann, da diese von der Koordinationszahl am Metall und der resultierenden Struktur abhängt.^[57]

In der Literatur sind neben den erwähnten SEM-Komplexen mit P-C-P-Gerüst und Stickstoff- oder Schwefel-Donoren auch entsprechende Pinzetten-Komplexe der späten Übergangsmetalle (Ti, Zr,^[121] Ru,^[122] Pd,^[123] Pt^[124]) und Hauptgruppen-Metalle (Mg,^[127] Ca,^[125] Ba,^[126] Sn,^[127] Bi^[128]) bekannt. Zudem wurden Actinoid-Carben-Komplexe des Urans^[113,129] und Thoriums^[130] realisiert.

Zurzeit wird an Möglichkeiten für eine katalytische Anwendung von SEM-Carben-Komplexen geforscht. Literaturbekannt ist die katalytische Aktivität des Chelat-Komplexes, der durch Umsetzung eines nukleophilen Carben-Komplexes mit einem Elektrophil RH hervorgehen kann.



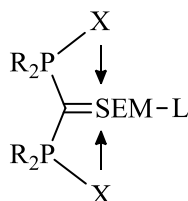
Schema 11: Synthese des katalytisch aktiven Komplexes (E = NR, S).^[110]

In der Regel wird der Komplex jedoch aus dem Monoanion des Bis(iminophosphoran)methans oder einer verwandten Spezies in einer Salzeliminierung dargestellt. Beide beschriebenen Zugangswege sind in Schema 11 gezeigt.

ROESKY *et al.* testeten die SEM-Pinzetten-Komplexe erfolgreich in der Katalyse von Hydroaminierungen und Hydrosilylierungen, sowie in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton.^[131] Auch LE FLOCH setzte Nd(III)-Pinzetten-Komplexe erfolgreich als Initiatoren in der Lactid-Polymerisation ein.^[132] Die vielfältigen Anwendungen von Pinzetten-Komplexen mit Übergangsmetallen sind von VAN KOTEN *et al.* zusammengefasst worden.^[87]

2 Aufgabenstellung

Eine Aufgabe der eigenen Diplomarbeit bestand in der Synthese neuer Phosphor-stabilsierter Pinzetten-Carben-Komplexe der Seltenerdmetalle. So sollten in Analogie zu bekannten P-C-P-Liganden mit Imido- und Schwefel-Donoren neue Pinzettenliganden dargestellt und metalliert werden. Die resultierenden Pinzettenkomplexe zeigen im Allgemeinen, wie in Kapitel 1.3 beschrieben, interessante chemische Eigenschaften. Während die entsprechenden Liganden mit Methyliden- und Cyclopentadienyliden-Donoren erfolgreich erhalten werden konnten, führten die Metallierungen nicht zu den unten gezeigten Komplexen. Zum Ende der Bearbeitungsdauer der Diplomarbeit wurde die Darstellung von Pinzettenkomplexen mit 1,2-Phenylengruppen als Donoren im P-C-P-Liganden untersucht. Aus Zeitgründen konnten jedoch nur erste, grundlegende Versuche zur Metallierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans durchgeführt werden. Die vielversprechenden experimentellen Ergebnisse sowie der verhältnismäßig einfache Zugang zu dem dilithiierten Liganden führten zu dem Entschluss, dieses Thema im Rahmen der Promotion fortzuführen.



X	
NR'	bekannt
S	bekannt
CH ₂	eigene Diplomarbeit
η^5 -C ₅ H ₄	eigene Diplomarbeit
1,2-C ₆ H ₄	neu*

In der vorliegenden Arbeit sollte die Chemie des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans aufbauend auf den eigenen Ergebnissen der Diplomarbeit intensiver untersucht werden. Ein Fokus lag dabei auf der strukturellen Charakterisierung der Komplexe zur Aufklärung des Koordinationsmodus und des Charakters der Metall-P-C-P-Kohlenstoff-Bindung. Zudem sollte das neuartige Ligandensystem auf weitere Übergangs- und Hauptgruppenmetalle übertragen werden. Zur Darstellung der Komplexe wurden verschiedene Syntheserouten evaluiert.

In Bezug auf eine mögliche Anwendung sollten Reaktivitätsuntersuchungen an $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(thf)}_2\}]$ durchgeführt werden. Dafür wurde der Komplex mit verschiedenen Substraten umgesetzt und hinsichtlich Ligandenaustausch-, Protolyse-, CH-Aktivierungs- und Insertionsreaktionen untersucht.

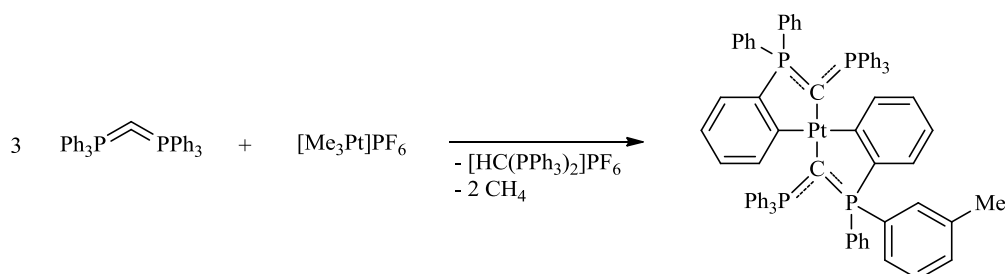
* Erste Versuche wurden im Rahmen der eigenen Diplomarbeit durchgeführt.^[1]

3 Diskussion eigener Ergebnisse[†]

3.1 Vorbemerkungen

Durch doppelte *ortho*-Metallierung Aryl-substituierter CDPs können, wie bereits in Kapitel 1.1.4 beschrieben, Pinzettenkomplexe erhalten werden. Die als Zersetzungsreaktion von CDP-Liganden beschriebene Phenyl-*ortho*-Metallierung wird dabei gezielt zur Darstellung cyclometallierter Edelmetall-Komplexe genutzt. Als Ligand bietet sich das gut untersuchte Hexaphenylcarbodiphosphoran an.

Erste Versuche wurden 1978 von KASKA *et al.* durchgeführt. Er setzte Trimethylplatin(IV)-Verbindungen der Form Me_3PtX ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$, I^-) mit Hexaphenylcarbodiphosphoran um und erhielt eine *ortho*-metallierte Ylid-Platin(II)-Spezies, Methan und ein Ylid-Phosphonium-Salz $[\text{HC}(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$.^[46] Die Synthese des Chelat-Komplexes ist in Schema 12 dargestellt.

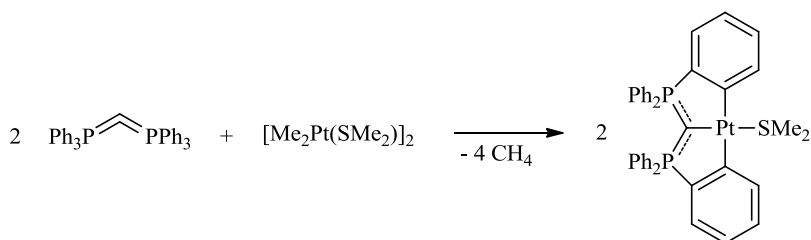


Schema 12: Reaktion von Hexaphenylcarbodiphosphoran mit $[\text{Me}_3\text{Pt}]\text{PF}_6$.^[46]

NMR-Studien zeigten, dass das Alkan aus der Methylgruppe des Platin-Vorläufers und einem *ortho*-Proton einer Phenylgruppe des Liganden entsteht. So werden zwei Methyl-Gruppen für die *ortho*-Metallierung von zwei Liganden verbraucht. Die dritte Methylgruppe wird auf eine Phenyl-Gruppe übertragen.^[46]

Erst in den 2000er Jahren wurde die Chemie des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans wieder aufgegriffen. PETZ *et al.* erhielten einseitig *ortho*-metallierte Komplexe bei der Reaktionen von Hexaphenylcarbodiphosphoran mit $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$,^[133] während KATO und BACEIREDO *et al.* Ähnliches bei der Umsetzung des Liganden mit $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ beobachteten.^[134]

In derselben Zeit berichteten auch CAVELL *et al.* über die Synthese von Chelat- und Pinzetten-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans mit Rhodium und Platin. Dafür wurden $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ und $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{SMe}_2)]_2$ mit Hexaphenylcarbodiphosphoran zur Reaktionen gebracht (s. Schema 13).



Schema 13: Reaktion von Hexaphenylcarbodiphosphoran mit $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{SMe}_2)]_2$.^[10]

[†] Die Benennung der verschiedenen Positionen des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans ist im experimentellen Teil (s. Kapitel 5.2) erklärt.

Die Ligand-Einheit wurde erstmals doppelt *ortho*-metalliert. In dem resultierenden CCC-Pinzetten-Komplex ist das Metall mit dem Liganden über reine σ -Bindungen verknüpft. Das doppeltylidische Kohlenstoffatom im CDP agiert als zwei-Elektronen- σ -Ligand, ohne π -Bindungsanteile.^[10] Dies wird durch die Kristallstrukturanalyse des Komplexes belegt, die eine trigonal-planare Anordnung (sp^2 -Hybridisierung) für den formal dicarbanionischen Kohlenstoff zeigt. Die M-C-Bindungslänge ist außerdem im Bereich der entsprechenden Einfachbindungen einzuordnen.

2011 veröffentlichte PETZ die Synthese weiterer Platin-Komplexe mit Hexaphenylcarbodiphosphoran als Pinzettenligand.^[91] Im selben Jahr wurden im Rahmen der eigenen Diplomarbeit Umsetzungen des Liganden mit Präkursoren elektronenarmer Metalle untersucht.^[1] Neben den erwähnten Publikationen mit den späten Übergangsmetallen Rh, Pd und Pt sowie den in der eigenen Diplomarbeit dargestellten Verbindungen[‡] sind bisher keine Komplexe des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans beschrieben worden.

3.2 Neue Festkörpermodifikationen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

Hexaphenylcarbodiphosphoran zeigt, wie einleitend erwähnt, Polymorphie – es sind mehrere Modifikationen durch Kristallstrukturanalysen belegt worden. In den zwei beschriebenen Fällen ist der Ligand gewinkelt und zeigt P-C-P-Bindungswinkel von $130.1 - 143.8^\circ$ (s. Kapitel 1.1.1).^[13,17]

Im Allgemeinen zeigt Hexaphenylcarbodiphosphoran aufgrund seines sterischen Anspruchs, der hohen Symmetrie und der Rigidität eine ausgeprägte Kristallisationstendenz. So wurden während Aufreinigungsversuchen durch Umkristallisation bei der Synthese von Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans oftmals zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten, die sich als freier Ligand herausstellten. Dabei wurden neben den Bekannten auch zwei neue Modifikationen beobachtet – eine davon mit linearem P-C-P-Gerüst. Tabelle 1 zeigt ausgewählte Parameter der Kristallstrukturdaten des Hexaphenylcarbodiphosphorans.

Tabelle 1: Ausgewählte Strukturparameter von Hexaphenylcarbodiphosphoran (**42**).

Molekül	Raumgruppe	P-C-P-Winkel [$^\circ$]	mittlerer Abstand [\AA]	
			P-C _{ylid.}	P-C _{arom.}
Lit. ^[13]	C2	130.1(6)	1.633(4)	1.837
		143.8(6)	1.629(3)	1.832
Lit. ^[17]	$P2_12_12_1$	131.7(3)	1.635(5)	1.831
neu	$P\bar{1}$	134.1(1)	1.642(2)	1.829
neu	$R\bar{3}$	180.0	1.606(1)	1.832

In Abbildung 7 sind die Molekülstrukturen der neuen Modifikationen des Hexaphenylcarbodiphosphorans dargestellt. Die gewinkelte Form (links) kristallisiert mit 0.5 Molekülen Toluol ($Z = 1$) und die lineare (rechts) mit zwei Molekülen Benzol pro asymmetrischer Einheit ($Z = 3$).

[‡] Experimentelle Ergebnisse deuteten auf die Bildung des Lithium-Komplexes **43**, der Yttrium-Alkyl-Spezies **45** und der Yttrium-Chlorido-Spezies **49** hin.^[1] Der eindeutige Nachweis sowie die vollständige Charakterisierung der Komplexe erfolgten im Rahmen der vorliegenden Dissertation.

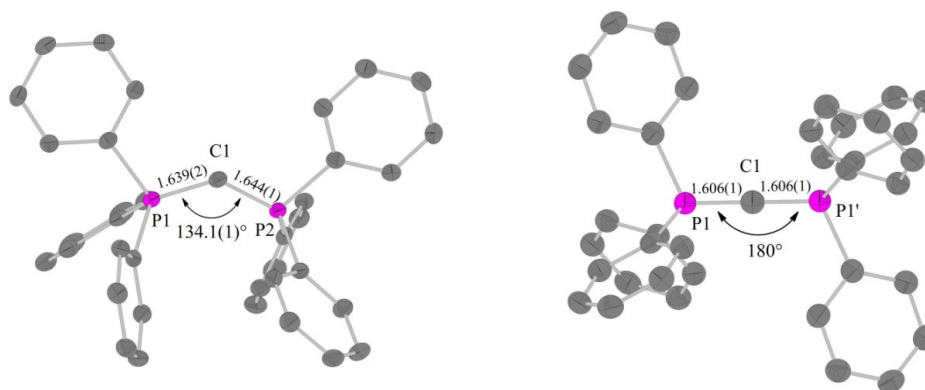


Abbildung 7: Molekülstrukturen neuer Modifikationen des Hexaphenylcarbodiphosphorans.

Erwartungsgemäß haben die $\text{P-C}_{\text{arom.}}$ -Bindungen in allen Modifikationen annähernd gleiche Bindungslängen. Auch der P-C-P -Winkel und die $\text{P-C}_{\text{ylid.}}$ -Bindungslänge, der in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierten Verbindung, unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Daten in der Literatur. Abweichend ist jedoch die Modifikation, die eine lineare P-C-P -Geometrie aufweist (trigonale Raumgruppe $R\bar{3}$). Laut SCHMIDBAUR *et al.* ist dies wenig überraschend, da sich die Molekülgeometrie bei Carbodiphosphoranen ohne große Energieverluste den Gegebenheiten anpasse.^[135] Die Argumentation wird durch die Analogie zu den isoelektronischen $[\text{R}_3\text{P}=\text{N}=\text{PR}_3]^+$ -Kationen gestützt, die ebenfalls P-N-P -Bindungswinkel von 134.6° bis 180.0° einnehmen.^[136] Wie die P-N -Bindung bei dem P-N-P -Verwandten ist die $\text{P-C}_{\text{ylid.}}$ -Bindung im linearen Hexaphenylcarbodiphosphoran gegenüber den gewinkelten Modifikationen verkürzt (1.606 \AA vs. 1.635 \AA (Mittelwert der 4 gewinkelten Modifikationen)). Im Fall des linearen PNP-Kations wird dies über die Hybridisierung des Stickstoffs erklärt. Die freien Elektronenpaare in den beiden unhybridisierten p-Orbitalen des sp-hybridisierten Stickstoffs sollen stärker mit d-Orbitalen der benachbarten Phosphoratome wechselwirken, als es ein freies Elektronenpaar in einem unhybridisiertem p-Orbital bei sp^2 -Hybridisierung in der gewinkelten Form vermag. Neben dieser verstärkten $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ -Wechselwirkung könne jedoch auch die Kontraktion des Kovalenzradius des sp-Stickstoffs, verglichen mit dem sp^2 -Stickstoff der Grund für die verkürzte P-N -Bindung sein.^[136] Für das Hexaphenylcarbodiphosphoran kann analog argumentiert werden. Da die Beteiligung von d-Orbitalen an Bindungen des Phosphors in der heutigen Zeit kontrovers diskutiert wird und auch die Theorie der Hybridisierung von Atomen nicht von der gesamten wissenschaftlichen Gemeinde Anerkennung findet, können die verkürzten $\text{P-C}_{\text{ylid.}}$ -Bindungen in der linearen Modifikation auch mit der Abnahme repulsiver Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Phenyl-Substituenten an den Phosphoratomen erklärt werden.

Die lineare Modifikation ist jedoch insofern bemerkenswert, da in der Cambridge-Struktur-Datenbank, bzw. in der Literatur mit Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ nur ein CDP beschrieben ist, das ebenfalls eine lineare Allen-artige Struktur aufweist.^[23] Auch in diesem Fall geht die Linearität mit einer auffällig kurzen $\text{P-C}_{\text{ylid.}}$ -Bindungslänge einher ($1.584(1) \text{ \AA}$).

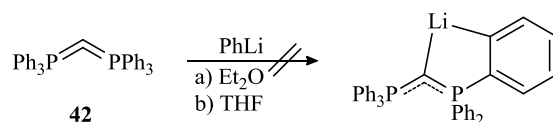
Im eigenen Fachbereich wurden von TONNER und FRENKING quantenchemische Berechnungen zum Hexaphenylcarbodiphosphoran durchgeführt. Mit DFT-Methoden wurde die optimierte Geometrie bestimmt, deren Bindungslängen und -winkel annähernd mit den über Kristallstrukturanalysen ermittelten Werten für die gewinkelten Modifikationen übereinstimmen. Zudem wurde die

Energiedifferenz zwischen der Gleichgewichts-Geometrie und der linearen Struktur berechnet. Die für die Streckung des P-C-P-Winkels auf 180° aufzubringende Energie ist mit 3.1 kcal/mol sehr gering.^[137]

3.3 Lithiierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans

Da lithiierte Liganden im Allgemeinen etablierte Vorläufer zur Synthese von Komplexen über die Salzeliminierungsroute darstellen, wurde die Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**42**) mit Lithiumorganylanen untersucht. Aufgrund von Erfahrungen aus der eigenen Arbeitsgruppe stellte Phenyllithium zunächst die Base und Diethylether das Lösungsmittel der Wahl dar. U. a. THOMAS beobachtete bei Versuchen zur *ortho*-Metallierung von Arylen nukleophile Substitutionsreaktionen beim Einsatz von Lithiumalkylen und Zersetzungsreaktionen durch intramolekulare Deprotonierung unter Reduktion des Phosphors bei der Reaktionsführung in polaren Lösungsmitteln, wie THF (s. auch Kapitel IV, 3.1).^[138]

In dieser Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf Pinzettenkomplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans, was durch eine zweifache *ortho*-Metallierung realisiert werden kann. Allerdings lag es aus wissenschaftlichem Interesse auch nahe, die Umsetzung mit einem Äquivalent Lithiumorganyl – was zu einem Chelatkomplex führen würde – zu untersuchen. Dafür wurde **42** bei -20 °C in Diethylether vorgelegt und mit einer äquimolaren Menge Phenyllithium versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde eine Suspension erhalten, dessen überstehende Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Dabei wurden zwei Singulets bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = -3.3$ ppm, was freiem Liganden (**42**) entspricht, und $\delta_{\text{P}} = 4.9$ ppm im Verhältnis von ca. 1:4 erhalten. Für das mono-lithiierte CDP wird jedoch aufgrund der Molekülgeometrie bzw. dem AX-Spinsystem ein Paar von Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum erwartet. Der zweite Peak kann, wie später bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Lithiumorganyl festgestellt wurde, der zweifach-lithiierten Spezies **43** zugeordnet werden. Folglich wurde ein Gemisch aus zweifach-lithiierten Spezies **43** und Edukt **42** erhalten, deren Verhältnis im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht 1:1 ist, da Hexaphenylcarbodiphosphoran im Lösungsmittel Diethylether nur zum Teil gelöst vorliegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Deprotonierung ist offensichtlich sehr hoch, sodass das nach einfacher Deprotonierung vermutlich gelöst vorliegende Intermediat sofort ein weiteres Mal lithiiert wird.

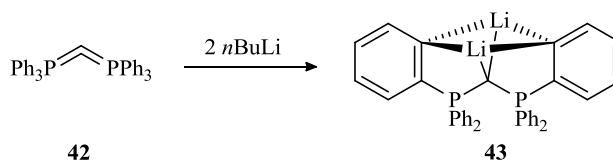


Schema 14: Versuch der einfachen *ortho*-Lithierung von Hexaphenylcarbodiphosphoran.

Um eine bessere Löslichkeit des Hexaphenylcarbodiphosphorans zu gewährleisten wurde ein weiterer Ansatz unter analogen Bedingungen in THF durchgeführt. Dabei wurde eine tiefrote Lösung erhalten, deren ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -3.6$ ppm (**42**) sowie zwei Dubletts bei $\delta_{\text{P}} = 26.1$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 35.6$ ppm im Verhältnis 2:1:1 zeigt. Neben den Integralen der Dubletts stimmen auch die Kopplungskonstanten mit $^2J_{\text{PP}} = 19.2$ Hz überein, sodass die Signale einer Spezies mit MX-Spinsystem zugeordnet werden können. Allerdings spricht das Integralverhältnis von **42** zu der unbekannten Spezies (1:1) dafür, dass erneut zweifach lithiiert wurde.

Da in THF gearbeitet wurde, ist eine Zersetzung der intermediär gebildeten dilithiierten Spezies **43**, resultierend in einer unsymmetrischen Verbindung mit MX-Spinsystem, vorstellbar. Diese Annahme wurde später durch Untersuchung der Stabilität der dilithiierten Spezies in THF bestätigt, wobei neben weiteren Peaks das hier beobachtete Paar von Dubletts detektiert werden konnte. Folglich wird die Li-C-Bindung des dilithiierten Hexaphenylcarbodiphosphorans (**43**) in THF aktiviert und der Komplex zerfällt, wie bereits für andere lithiierte Aryle in THF beschrieben.^[139] Das Zersetzungsprodukt wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Wie schon vorweggenommen, verlief die Darstellung des zweifach lithiierten Hexaphenylcarbodiphosphorans (**43**) erfolgreicher. Dafür wurde $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**42**) in Diethylether, Toluol oder Benzol suspendiert und bei 0 °C mit etwas mehr als zwei Äquivalenten Lithiumorganyl versetzt. (Die Deprotonierung kann mit *n*-Buthyllithium durchgeführt werden – es wird keine nukleophile Substitution beobachtet.) Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird eine gelbe Lösung erhalten. Entfernen der flüchtigen Bestandteile, Waschen mit Pentan und erneutes Trocknen im Feinvakuum liefern Verbindung **43** als beiges Pulver in hoher Reinheit und guter Ausbeute (82%).



Schema 15: Doppelte *ortho*-Lithierung von Hexaphenylcarbodiphosphoran.

Lithium-Komplex **43** zeigt gute Löslichkeit in Benzol und Toluol, sodass die NMR-spektroskopischen Daten in C_6D_6 ermittelt werden konnten. Im ^7Li - und ^{31}P -NMR-Spektrum wird für das AA-Spinsystem jeweils ein Singulett bei $\delta_{\text{Li}} = 4.5$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 17.0$ ppm detektiert. Erwartungsgemäß ist das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum gegenüber dem unmetallierten Liganden ($\delta_{\text{P}} = -3.3$ ppm) aufgrund der Entschirmung des ^{31}P -Kerns durch das LEWIS-azide Lithiumkation Tieffeld-verschoben. Sämtliche Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum liegen im aromatischen Bereich und sind wenig aussagekräftig. Das für *ortho*-metallierte Verbindungen charakteristische, Tieffeld-verschobene Signal für 5- C_6H_4 ist nicht in der erwarteten Region bei ca. 8.5 ppm detektierbar,^[138] sondern im Bereich der anderen aromatischen Protonen. Für Protonen in *ortho*-Position zu Lithiumatomen – bzw. elektropositiven Elementen im Allgemeinen – wird erfahrungsgemäß ein Dublett (für die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung) bei einer stärkeren Tieffeld-Verschiebung erwartet. Eine mögliche Ursache für die beobachtete chemische Verschiebung kann in dem Einfluss des aromatischen Ringstroms durch die Phenyl-Substituenten liegen. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs durch die Substituenten könnte das Molekül in eine Konfiguration gezwungen werden, in der sich die Lithiumatome unter einem Phenylring befinden und durch den aromatischen Ringstrom entschirmt werden. Dies würde sich auf die zum Lithium *ortho*-ständigen Protonen auswirken und könnte eine Erklärung für die ungewöhnliche chemische Verschiebung sein.

Nach gründlicher Trocknung der Substanz im Feinvakuum ist in den Spektren kein koordinierendes Lösungsmittel vorhanden. Die Lithiumkationen werden also durch Mehrzentrenbindungen stabilisiert. Wahrscheinlich ist die Bildung eines Li_4C_2 -Clusters, wie für die Dilithium-Komplexe verwandter Pinzettenliganden, z. B. $[\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]^{2-}$, beschrieben wurde (s. Abbildung 8).^[140]

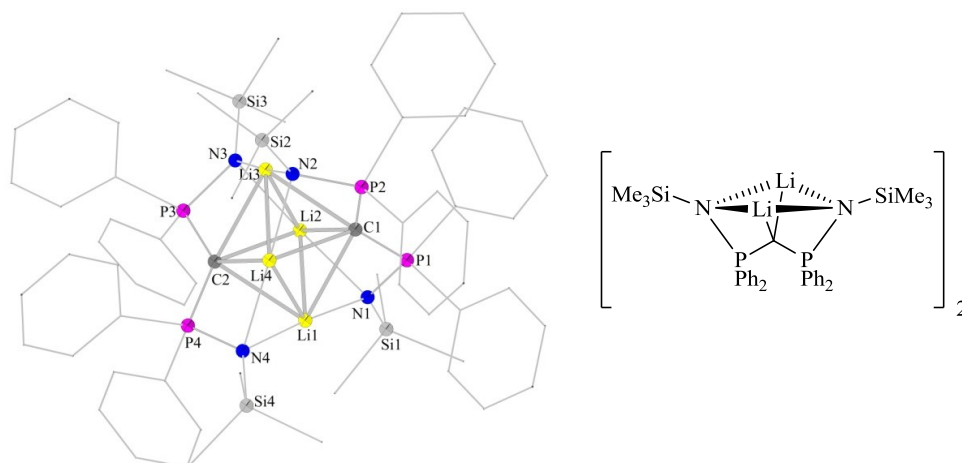


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\{\eta^3\text{-C(P(NSiMe}_3\text{)Ph}_2\text{)}_2\text{Li}_2\}]$. Zur besseren Übersicht wurden die Phenyl- sowie SiMe₃-Substituenten in vereinfachter Strichform dargestellt. Das zentrale Li₄C₂-Oktaeder wurde hervorgehoben.^[140]

Dabei bildet sich ein Dimer aus zwei orthogonal zueinander stehenden Ligand-Einheiten. Die vier Lithiumatome und die zwei zentralen P-C-P-Kohlenstoffatome bilden ein Oktaeder. Eine Bestimmung der vorliegenden Struktur von $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\text{Li}_2\}]$ (**43**) aus nicht koordinierenden Lösungsmitteln gelang jedoch nicht. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden schließlich aus Diethylether erhalten. Prinzipiell ist zu erwarten, dass der im Feststoff eventuell vorliegende Li₄C₂-Cluster durch die Lösungsmitteldonoren aufgebrochen wird. In der Literatur wurden für Pinzettenliganden mit Stickstoffdonoren verschiedene Struktur motive beschrieben, in denen unterschiedlich viele Lösungsmittelmoleküle an die Lithiumatome koordinieren (s. Abbildung 9).

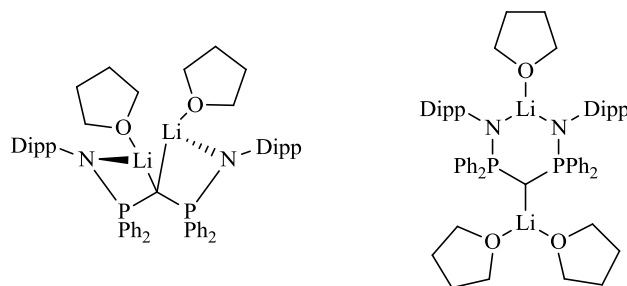


Abbildung 9: Literaturbekannte Molekülstrukturen von Bis(iminophosphoranyl)methandiid-Lithium-Komplexen.^[141]

Die Molekülstruktur von Verbindung **43**(OEt₂)₂ ist in Abbildung 10 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 2 präsentiert. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Molekül-Einheiten pro Elementarzelle.

Das Methandiid-Fragment weist, analog zu der in Abbildung 9 links gezeigten Molekülstruktur, eine W-Form auf. Im Unterschied zu der dort gezeigten Struktur sind die Lithiumatome jedoch zentral zwischen den Donormolekülen angeordnet und werden von dem P-C-P-Kohlenstoff, beiden C₆H₄-Donoren und je einem Molekül Diethylether verzerrt tetraedrisch koordiniert. Auch die Koordination der Phosphoratome kann als verzerrt tetraedrisch bezeichnet werden. Wird die Molekülstruktur ohne Kenntnis der Raumgruppe betrachtet, könnte angenommen werden, dass die Verbindung eine hohe Symmetrie mit Spiegelebenen durch das P-C-P-Gerüst sowie die Li-C-Li-Ebene aufweist. Allerdings weichen die Bindungslängen der P-C1-, der P-C_{arom.}- und v. a. der C-C-Bindungen der C₆H₄-Ringe

relativ stark voneinander ab. Auch liegen die chelatisierenden C₆H₄-Ringe und das P-C-P-Gerüst nicht in einer Ebene. Der entsprechende Torsionswinkel (C2-P1-P2-C20) beträgt 14.6(1)°.

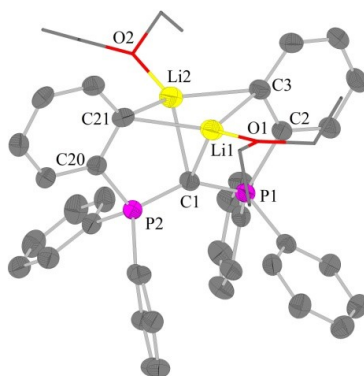


Abbildung 10: Molekülstruktur von **43**(OEt₂)₂. Zur besseren Übersicht wurden die koordinierenden Diethylether-Moleküle in vereinfachter Strichform dargestellt.

Die P-C_{ylid.}-Bindungen (1.638(2) Å und 1.653(2) Å) sind verglichen mit dem in Abbildung 9 gezeigten Vertreter mit Stickstoffdonoren (1.683(2) Å und 1.689(2) Å) leicht verkürzt, während die C1-Li-Bindungen leicht verlängert sind (2.181(4) Å und 2.191(4) Å in **43**(OEt₂)₂ vs. 2.112(5) Å und 2.144(5) Å in Abbildung 9 links). Der P-C-P-Winkel ist mit 140.5(2)° (vs. 130.3(2)° in Abbildung 9 links) um ca. 10° gestreckt.

Bemerkenswert ist der kurze Li-Li-Abstand mit 2.217(6) Å, der mit einem spitzen Li-C-Li-Winkel (60.9(2)°) einhergeht. Eine Analyse in der Cambridge-Struktur-Datenbank zeigte lediglich eine Verbindung, in der eine kürzere Li-Li-Distanz (2.201(5) Å) beobachtet wurde.^[142]

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **43**(OEt₂)₂.

C1-P1	1.638(2)	C2-C3	1.407(3)
C1-P2	1.653(2)	C2-P1	1.828(2)
C1-Li1	2.191(4)	C20-C21	1.437(3)
C1-Li2	2.181(4)	C20-P2	1.813(2)
C3-Li1	2.318(4)	Li1-Li2	2.217(6)
C3-Li2	2.267(4)	P1-C1-P2	140.5(2)
C21-Li1	2.276(4)	Li1-C1-Li2	60.9(2)
C21-Li2	2.316(5)	C2-P1-P2-C20	14.6(1)

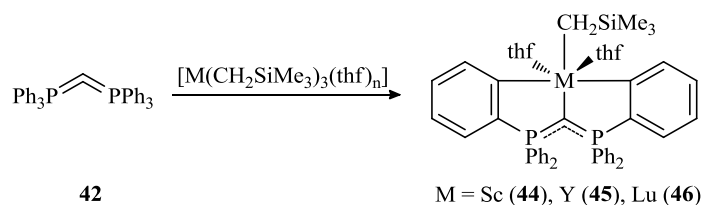
Verglichen mit Hexaphenylcarbodiphosphan (**42**) sind die P-C1-Bindungslängen nur minimal verlängert. Die C-C-Bindungen des Aromaten innerhalb der durch C1, P1, C2, C3 und Li1/Li2, bzw. C1, P2, C20, C21 und Li1/Li2 aufgespannten Fünfringe sind mit 1.407(3) Å, bzw. 1.437(3) Å deutlich länger als in den unsubstituierten Phenylringen (1.37 Å - 1.39 Å). Hingegen sind die P-C_{arom.}-Bindungslängen leicht verkürzt. Der P-C-P-Bindungswinkel liegt mit 140.5(2)° innerhalb des für **42** bereits beobachteten Bereichs (s. Tabelle 1).

43 kann im Gramm-Maßstab in hoher Reinheit hergestellt und in der *Glovebox* gelagert werden. Damit sind die Voraussetzungen für weitere, gut kontrollierbare Umsetzungen in Salzeliminierungsreaktionen gegeben.

3.4 Darstellung von SEM-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

Wie in der Einleitung (s. Kapitel 1.4) beschrieben, wurden bereits zahlreiche Phosphor-stabilisierte Pinzetten-Carben-Komplexe der Seltenerdmetalle beschrieben. Dabei waren die Phosphoratome des P-C-P-Grundgerüsts mit Stickstoff- (=NR) und Schwefel-Donoren (=S) versehen. Analoge SEM-Komplexe mit C₆H₄-Substituenten sind noch nicht bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung der Komplexe über die Syntheserouten der Alkan-, Salz- und Amineliminierung untersucht.

Für die bei -30 °C in der *Glovebox* gut lagerbaren SEM-Alkyle der Metalle Sc, Y und Lu bot sich – auch aufgrund ihrer diamagnetischen Eigenschaften – die Evaluierung der Alkaneliminierungsrouten an. Dafür wurden zunächst im NMR-Maßstab Alkyl-Präkursor und Ligand **42** in äquimolaren Mengen zusammen eingewogen, mit Lösungsmittel versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Reaktionen waren bereits nach 15 Minuten abgeschlossen und es konnte die selektive Umsetzung zu den Komplexen **44**, **45** und **46** unter Abspaltung von zwei Äquivalenten SiMe₄ festgestellt werden.



Schema 16: Darstellung der Alkyl-Pinzetten-Komplexe des Sc (**44**), Y (**45**) und Lu (**46**) unter Alkaneliminierung.

Nach den erfolgreichen NMR-Versuchen wurden größere Ansätze durchgeführt. Die Reaktanden wurden zusammen eingewogen, für 30-60 Minuten in Toluol gerührt und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Nach Waschen mit Pentan und Trocknung im Feinvakuum wurden die Pinzettenkomplexe als farblose Pulver mit Ausbeuten von 75% (**44**), 73% (**45**) und 43% (**46**) in sehr guter Reinheit erhalten.

Die NMR-Spektren der Verbindungen sind annähernd identisch. Für das AA-Spinsystem, das bei doppelter Metallierung des Liganden **42** vorliegt, wird im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 18.6 ppm (**44**), 15.3 ppm (**45**) und 17.9 ppm (**46**) detektiert. Erwartungsgemäß sind die Signale gegenüber dem unmetallierten Liganden **42** (δ_P = -3.3 ppm) aufgrund der Entschirmung des ³¹P-Kerns durch das LEWIS-azide SEM-Kation Tieffeld-verschoben. Der Yttrium-Komplex **45** zeigt aufgrund des NMR-aktiven Yttrium-Kerns ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ²J_{PY} = 4.8 Hz.

Der Großteil der Protonen und Kohlenstoffatome ist aromatischer Natur, sodass deren Signale, z. T. auch aufgrund von Signalüberlagerungen, wenig aussagekräftig sind. Charakteristisch für *ortho*-metallierte Verbindungen ist jedoch, wie bereits in der Diskussion der NMR-Spektren des Lithium-Komplexes **43** besprochen, das Tieffeld-verschobene Signal des zum Metall *ortho*-stehenden Protons. Im Fall der Sc-, Y- und Lu-Alkyl-Komplexe des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans (**44-46**) erscheinen die beiden *ortho*-Protonen (5-C₆H₄) als Dublett bei 8.09 ppm (**44**), 8.57 ppm (**45**) und 8.55 ppm (**46**) mit einer Kopplungskonstante von ³J_{HH} = 6.7 Hz - 6.8 Hz. Über deren Integralverhältnis zu den Protonen der Alkylgruppe kann anhand der NMR-Daten die Komplexierung

bestätigt werden. Abbildung 11 zeigt beispielhaft das ^1H -NMR-Spektrum von Yttrium-Komplex **45**. Die Zuordnung der aromatischen Signale gelang mithilfe von 2D-NMR-Spektren.

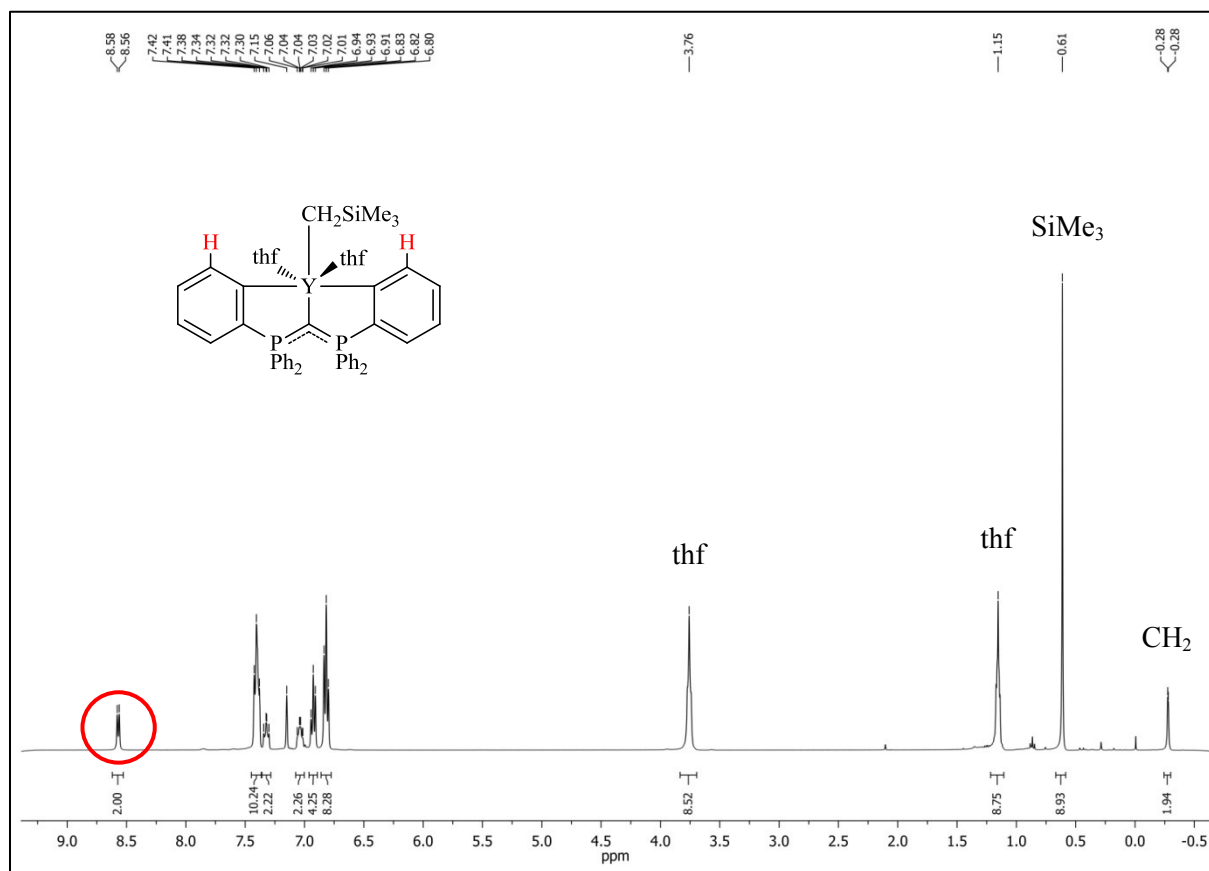


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 400.0 MHz, 27 °C) von **45**.

Charakteristische Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum liefern die in Nachbarschaft zum Zentralmetall stehenden Kohlenstoffatome, da diese umso stärker Tieffeld-verschoben sind, je näher sie dem Metall sind. So erscheint der aromatische Metall-gebundene Kohlenstoff $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4$ bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 194.3$ ppm (**44**), 198.5 ppm (**45**) und 207.2 ppm (**46**). Die Signale zeigen jeweils Multipletts, da das Kohlenstoffatom mit zwei magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkernen ($^2J_{\text{CP}}$ und $^4J_{\text{CP}}$) koppelt. Es liegt ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem vor. Das Spinsystem höherer Ordnung führt auch bei weiteren Kohlenstoffatomen zu ungewöhnlichen Multiplizitäten. Ebenfalls relativ stark Tieffeld-verschoben sind die direkten Nachbaratome von $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4$, welche bei $\delta_{\text{C}} = 138$ ppm bis 150 ppm erscheinen. In keinem der Komplexe konnte ein Signal für den $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ -Kohlenstoff detektiert werden. Diese Problematik wurde bereits von anderen Gruppen, die sich mit Pinzetten-Komplexen der verwandten $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ -Liganden mit Stickstoff- und Schwefel-Donoren befassen beobachtet.^[119] Offensichtlich ist die Signalintensität des erwarteten Triplets zu gering und das Signal verschwindet im Untergrundrauschen.

Die in diesem Kapitel dargestellten SEM-Komplexe zeigen, wie zu erwarten war, sehr ähnliche NMR-spektroskopische Daten und unterscheiden sich fast ausschließlich durch die Signale für die, aus der Wahl des Präkursors, bzw. der Syntheseroute stammende Reaktivfunktion. Tabelle 5 zeigt die charakteristischen Signale der Komplexe. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Halogen-substituierten Verbindungen konnten keine Signale für $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4$ detektiert werden.

Durch Kristallisation aus gesättigten toluolischen Lösungen wurden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **44**, **45** und **46** erhalten. Während die Komplexe des Yttriums (**45**) und Lutetiums (**46**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren und als isostrukturell bezeichnet werden können, kristallisiert Sc-Komplex **44** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Grund für die verschiedenen Raumgruppen liegt in der Cokristallisation eines Moleküls Toluol pro Elementarzelle im Fall von **45** und **46**.

Die Molekülstrukturen der Komplexe **44**, **45** und **46** sind in Abbildung 12 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel werden in Tabelle 3 präsentiert.

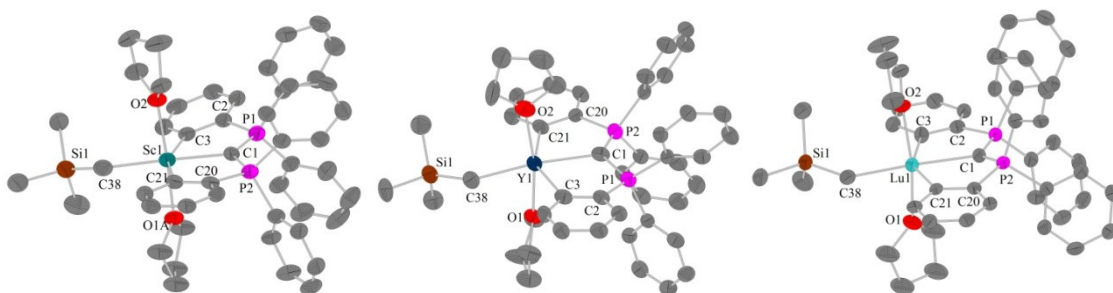


Abbildung 12: Molekülstrukturen von **44**, **45** und **46** (von links nach rechts).

Im Folgenden sollen die Molekülstrukturen am Beispiel von **45** diskutiert werden, da sich der Großteil der Daten der Komplexe – obwohl nicht alle drei isostrukturell sind – nur unwesentlich voneinander unterscheidet. Im Anschluss wird auf die Unterschiede in den Strukturen eingegangen und ein Zusammenhang zu den Ionenradien der Metallzentren hergestellt.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel ($^{\circ}$) von **44-46**.

	Sc (44)	Y (45)	Lu (46)
C1-M1	2.310(4)	2.482(5)	2.458(6)
C38-M1	2.289(4)	2.490(5)	2.428(7)
C3-M1	2.360(4)	2.491(5)	2.466(7)
C21-M1	2.383(4)	2.503(5)	2.427(7)
C1-P1	1.684(4)	1.704(5)	1.683(6)
C1-P2	1.693(4)	1.677(5)	1.673(7)
C2-C3	1.391(5)	1.405(7)	1.405(9)
C20-C21	1.399(6)	1.428(6)	1.417(9)
P1-C2	1.806(4)	1.816(5)	1.809(7)
P2-C20	1.800(4)	1.809(5)	1.813(7)
P1-C1-P2	125.1(3)	123.6(3)	125.5(4)
P1-C1-M1	117.0(2)	116.2(2)	117.3(3)
P2-C1-M1	117.9(2)	118.8(3)	115.9(3)
C1-M1-C38	171.1(1)	169.4(2)	170.5(2)
C1-M1-C3	78.7(1)	74.8(2)	75.3(2)
C1-M1-C21	77.7(1)	74.4(2)	75.5(2)
C3-M1-C38	110.1(2)	94.6(2)	114.2(2)
C21-M1-C38	93.5(2)	116.1(2)	95.1(2)
O1-M1-O2	173.8(1)	169.9(1)	170.9(2)
P1-C1-P2-C20	8.9(2)	9.7(2)	2.8(4)
C2-P1-C1-P2	0.7(2)	2.2(3)	9.3(4)

Das Yttriumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei C1, C3, C21 und C38 die quadratische Fläche aufspannen und O1 sowie O2 die axialen Positionen einnehmen. Ein an das Zentralmetall koordinierendes THF-Molekül ist fehlgeordnet. Die Y-C₆H₄-Bindungen sind mit 2.491(5) Å und 2.503(5) Å etwas länger als die C38-Y1- und die C1-Y1-Bindungen mit 2.490(5) Å und 2.482(5) Å. Im von LIDDLE *et. al.* publizierten Pinzettenkomplex mit Stickstoffdonoren [$\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{Ph}_2)_2\}\text{YCH}_2\text{SiMe}_3(\text{thf})$] beträgt die entsprechende C1-Y1-Bindungslänge 2.406(3) Å, was im unteren Bereich literaturbekannter Y-C_{Alkyl}-Bindungslängen eingeordnet wird.^[143] Allerdings sind auch kürzere Y-C-Bindungslängen bekannt (z. B. 2.357(7) Å in $[\text{Y}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$).^[144] So kommt LIDDLE – letztlich auch auf Grundlage theoretischer Studien (DFT), die eine Bindungsordnung < 1 und am Alkylidenzentrum lokalisierte freie Elektronenpaare zeigten – zu dem Schluss, dass eine dipolare Beschreibung der Yttrium-Alkyliden-Bindung (Y⁺-C⁻) am treffendsten ist. Für den vorliegenden Komplex wurden zwar noch keine theoretischen Studien durchgeführt, die Molekülstrukturdaten sprechen jedoch auch für eine zwitterionische Y-C-Einfachbindung.

Die Winkelsumme um das zentrale Kohlenstoffatom C1 beträgt 358.6° und spricht zusammen mit dem P-C-P-Winkel von 123.6(3)° für einen sp²-konfigurierten Kohlenstoff. Die P-C-Bindungslängen sind mit einer gemittelten Bindungslänge von 1.691 Å im Bereich Mesomerie-stabilsierter P-C-Doppelbindungen (vgl. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]^+$ d(P-C) = 1.690 Å) anzusehen.^[145] Folglich ist die in Schema 16 gewählte Darstellungsweise für den Komplex – mit sp²-hybridisiertem P-C-P-Kohlenstoff und C-M-Einfachbindung – nach Analyse der Molekülstrukturdaten als korrekt anzusehen.

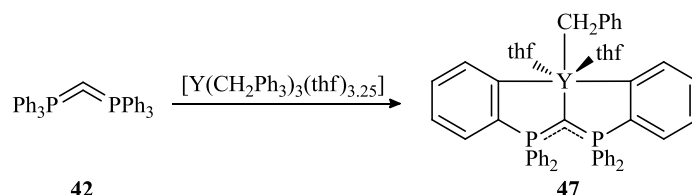
Durch die *ortho*-Metallierung werden zwei annähernd planare Fünfringe aufgespannt. Die Ringe sind quasi coplanar und liegen mit den C₆H₄-Substituenten und dem P-C-P-Ligandgerüst praktisch in einer Ebene. Lediglich P1 ragt leicht aus der Ebene. Dies beschreiben die angegebenen Torsionswinkel (P1-C1-P2-C20 9.7(2)° und C2-P1-C1-P2 2.2(3)°). Die beiden Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Tetraeder über eine Ecke (C1) verknüpft sind. Es liegt eine ekliptische Konformation vor, da die Substituenten aufgrund der Pinzetten-Koordination an das Yttrium fixiert werden.

Verglichen mit Hexaphenylcarbodiphosphoran **42** sind die P-C1-Bindungslängen verlängert (vgl. P-C1(Mittelwert): 1.691 Å in **45** und 1.635 Å in **42** (Mittelwert über alle gewinkelten Modifikationen)). Die C-C-Bindungen des Aromaten innerhalb der durch C1, P1, C2, C3 und Y1, bzw. C1, P2, C20, C21 und Y1 aufgespannten Fünfringe sind mit 1.405(7) Å, bzw. 1.428(6) Å deutlich länger als in den unsubstituierten Phenylringen (1.37 Å - 1.39 Å). Die verlängerten Bindungslängen im Komplex können durch die Metallierung und dem damit verbundenen Transfer von Elektronendichte aus bindenden Ligandorbitalen erklärt werden. Hingegen sind die P-C_{arom.}-Bindungslängen leicht verkürzt (vgl. P-C_{arom.}(Mittelwert): 1.813 Å in **45** und 1.832 Å in **42** (Mittelwert über alle gewinkelten Modifikationen)). Der P-C-P-Bindungswinkel ist mit 123.6(3)° kleiner als die für **42** beobachteten Werte (s. Tabelle 1).

Der Vergleich der Molekülstrukturen der Alkylkomplexe des Sc (**44**), Y (**45**) und Lu (**46**) (s. Tabelle 3) zeigt, dass sich lediglich die M-C-Bindungslängen signifikant unterscheiden. Werden die Ionenradien der SEM³⁺-Ionen in der Koordinationszahl 6 betrachtet (Sc³⁺: 74.5 pm, Y³⁺: 90.0 pm, Lu³⁺: 86.1 pm),^[146] so fällt auf, dass die beobachteten Werte dem erwarteten Trend entsprechen: je größer der Ionenradius des Zentralmetalls, desto länger die M-C-Bindungen. Dies wirkt sich auf weitere strukturelle Parameter aus. So sind beispielsweise die C-Y-C-Bindungswinkel innerhalb der

Fünfringe spitzer als für die kleineren Metallzentren. Die Sc-C1-Bindungslänge ist mit 2.310(4) Å deutlich länger als in der in Schema 20 gezeigten Bisiminophosphoran-Sc-Cl-Spezies (2.207(1) Å),^[119] die den einzigen kristallographisch charakterisierten Sc-Komplex eines Pinzettenkomplexes mit P-C-P-Gerüst darstellt. Der Vergleich ist hier jedoch aufgrund der unterschiedlichen Substituenten am Zentralmetall nicht optimal. Für Lutetium sind bislang keine Verbindungen aus der entsprechenden Familie beschrieben worden, sondern lediglich Komplexe mit protonierter P-C-P-Einheit.^[147] Die typische M-CH₃-Bindungslänge liegt, einer Recherche in der Cambridge-Struktur-Datenbank nach, bei 2.20-2.35 Å für Sc und 2.35-2.45 Å für Lu, womit die beobachteten Bindungslängen (2.310(4) Å in Sc-Komplex **44** und 2.458(6) Å in Lu-Komplex **46**) im oberen Bereich der Einfachbindungen eingeordnet werden können.

Aufgrund der erfolgreichen Alkaneliminierungsreaktionen sollte ein Yttriumbenzyl-Komplex unter Eliminierung von Toluol aus dem entsprechenden Trisbenzyl-Präkursor dargestellt werden. Dafür wurde Hexaphenylcarbodiphosphoran (**42**) mit dem Präkursor in Toluol zur Reaktion gebracht.



Schema 17: Darstellung des Y-Benzyl-Pinzetten-Komplexes **47** unter Eliminierung von Toluol.

Unerwarteterweise wurde eine Suspension erhalten, was auf Verunreinigungen im Präkursor zurückgeführt wird. Die eingesetzten Edukte sowie das Produkt sollten in Toluol löslich sein, als Nebenprodukt entsteht in Folge der Metallierung Toluol. Nach der Filtration wurde das Filtrat im Feinvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und Komplex **47** als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 60% erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten belegen eine selektive Reaktion. Charakteristische Signale können Tabelle 5 entnommen werden.

Durch Abkühlen wurden aus einer toluolischen Lösung mit einigen Tropfen THF bei -30 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Komplex **47** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei Molekülen Toluol pro asymmetrischer Einheit und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur des Komplexes **47** ist in Abbildung 13 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 4 präsentiert.

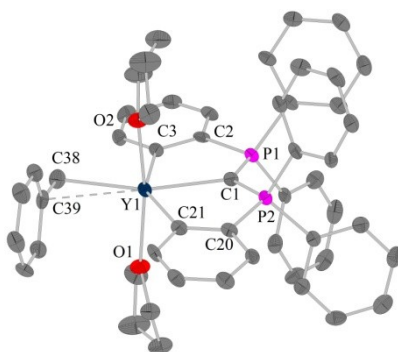


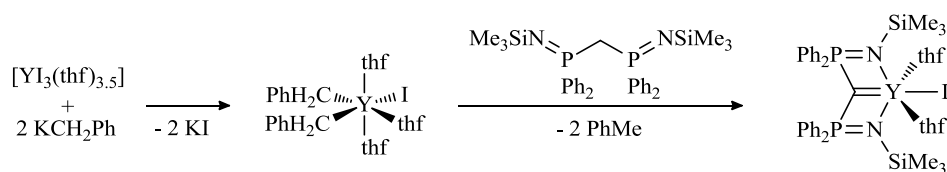
Abbildung 13: Molekülstruktur von **47**.

Grundsätzlich kann bei den Daten des Ligandgerüsts auf die Diskussion des Yttrium-Alkyl-Komplexes **45** verwiesen werden. Allerdings führt der erhöhte sterische Anspruch des Benzyl-Substituenten und dessen η^2 -Koordination an das Zentralmetall zu einer stärkeren Verzerrung des um das Yttriumatom vorliegenden Oktaeders. Zudem ist die C1-Y1-Bindung leicht verkürzt (vgl. 2.482(5) Å in **45** und 2.457(5) Å in **47**). Während im Neosilyl-substituierten Komplex **45** der β -Silizium-Effekt zur elektronischen Absättigung des Zentralmetalls beiträgt, wird im vorliegenden Komplex **47** eine η^2 -Koordination des Benzyl-Substituenten mit einem C39-C38-Y1-Winkel von 95.2(3)° zur Stabilisierung des elektronendefizienten Y^{3+} beobachtet. Die C38-Y1 und C39-Y1-Bindungslängen liegen mit 2.512(5) Å und 3.001(5) Å im oberen Bereich für η^2 -koordinierte Y-Benzyl-Komplexe (vgl. $[Y\{C(PPh_2NSiMe_3)_2\}(CH_2Ph)(thf)]$ 2.357(3) Å und 2.921(4) Å).^[148]

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **47**.

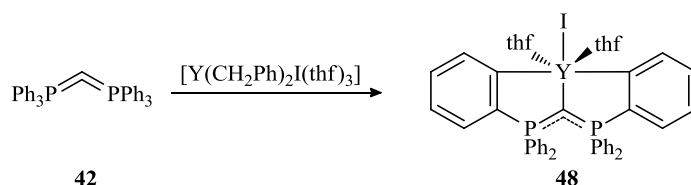
C1-Y1	2.457(5)	P1-C1-P2	124.4(3)
C38-Y1	2.512(5)	P1-C1-Y1	118.6(3)
C39-Y1	3.001(5)	P2-C1-Y1	117.0(3)
C3-Y1	2.521(5)	C1-Y1-C38	159.1(2)
C21-Y1	2.501(5)	C1-Y1-C3	74.2(2)
C1-P1	1.686(5)	C1-Y1-C21	75.9(2)
C1-P2	1.677(5)	C3-Y1-C38	85.6(2)
C2-C3	1.406(7)	C21-Y1-C38	124.5(2)
C20-C21	1.421(7)	C39-C38-Y1	95.2(3)
P1-C2	1.810(5)	O1-Y1-O2	167.1(1)
P2-C20	1.808(5)	P1-C1-P2-C20	10.0(3)
		C2-P1-C1-P2	3.5(3)

LIDDLE *et al.* beschreiben die Darstellung des heteroleptischen Präkursor $[Y(CH_2Ph)_2I(thf)_3]$, welcher erfolgreich mit dem Bisiminophosphoran $H_2C(PPh_2NSiMe_3)_2$ (BIPM) zum entsprechenden NCN-Pinzettenkomplex umgesetzt werden kann (s. Schema 18). Mit der BIPM-Yttrium-Iodo-Spezies wurden schließlich verschiedene Reaktivitätsstudien durchgeführt.^[149]



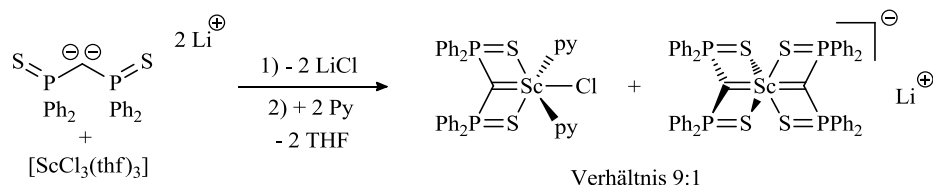
Schema 18: Darstellung eines Y-I-Pinzel-Komplexes unter Eliminierung von Toluol nach LIDDLE *et al.*.^[115]

Aufgrund der erfolgreichen Metallierungen des Hexaphenylcarbodiphosphorans mit dem Trisbenzyl-Präcursor $[Y(CH_2Ph)_3(thf)_{3.25}]$ und inspiriert von den erwähnten Veröffentlichungen der Gruppe um LIDDLE, sollte eine Iodo-Spezies unter Toluol-Eliminierung synthetisiert werden. Der heteroleptische Präcursor wurde nach der Literaturvorschrift dargestellt und als braune, zähflüssige Masse erhalten. Die Umsetzung mit Ligand **42** in Toluol lieferte nach der Aufarbeitung durch Filtration, Waschen mit Pentan und Trocknung im Feinvakuum 48% des Yttrium-Iodo-Komplexes (**48**) als orange-farbenes Pulver.


 Schema 19: Darstellung des Y-I-Pinzetten-Komplexes **48** unter Eliminierung von Toluol.

Die NMR-Daten zeigen eine selektive Reaktion ($\delta_{\text{P}} = 20.5$ ppm) und das charakteristische Dublett der *ortho*-Protonen ($\delta_{\text{H}} = 8.22$ ppm). Aufgrund der mäßigen Löslichkeit des Komplexes und damit verbundenen geringen Signalintensitäten konnten die Metall-gebundenen Kohlenstoffatome nicht detektiert werden. Die Integrale des Lösungsmittels THF sprechen für zwei an das Zentralmetall koordinierende THF-Moleküle und somit einen monomer vorliegenden Komplex, was aufgrund des sterisch anspruchsvollen Iodo-Liganden auch erwartet werden konnte. Für Chlorido-Liganden sollte es sich anders verhalten, was im Folgenden diskutiert wird.

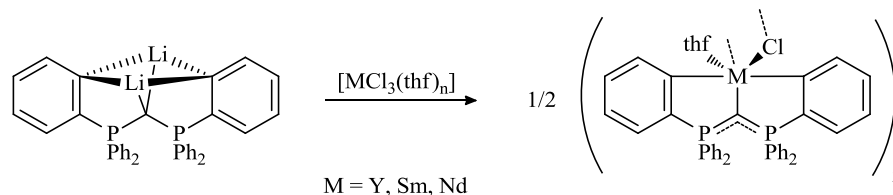
Nach den erfolgreichen Metallierungen unter Eliminierung von SiMe_4 und Toluol mit den entsprechenden Alkyl- und Benzyl-Präkursoren sollte die Salzeliminierungsroute als weiterer potentieller Zugangsweg zu *ortho*-metallierten Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans evaluiert werden. Für die Salzeliminierungen sollten SEM-Trichloride mit dem dilithiierten Hexaphenylcarbodiphosphoran (**43**) zu entsprechenden SEM-Chlorido-Pinzettenkomplexen umgesetzt werden. In der Literatur wurde bislang nur ein Chlorido-Komplex der Seltenerdmetalle innerhalb der Familie der Pinzettenkomplexe mit P-C-P-Gerüst beschrieben. So erhielten MÉZAILLES *et al.* aus dem mit **43** verwandten Dilithium-Komplex des Bissulfidophosphorans $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{S})_2$ durch Umsetzung mit $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ zwei Komplexe im Verhältnis 9:1 (über ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt), wobei das Hauptprodukt der erwarteten Sc-Cl-Spezies zugeordnet wurde (s. Schema 20). Die Separierung der Chlorido-Spezies gelang durch Zugabe von Pyridin und anschließender Kristallisation.


 Schema 20: Darstellung eines Y-Cl-Pinzetten-Komplexes unter Salzeliminierung nach MÉZAILLES *et al.*.^[119]

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Salzeliminierungen wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet und schließlich Bedingungen gefunden, die, wie sich später herausstellte, für den Großteil der verwendeten Metallchloride zu erfolgreichen Umsetzungen führte. Dabei wurde ein leichter Überschuss[§] des Metallpräkursors in Et_2O bei 0°C suspendiert und mit einer Suspension des Dilithium-Komplexes des Hexaphenylcarbodiphosphorans (**43**) in Toluol versetzt. **43** zeigt nur mäßige Löslichkeit in Toluol, wird jedoch durch Behandlung der Suspension im Ultraschallbad so fein suspendiert, dass ein Überführen per Spritze problemlos möglich ist. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung der entstandenen Suspension wird separiert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das

[§] Der leichte Überschuss wird aufgrund der schlechten Löslichkeit der Präkursoren im verwendeten Lösungsmittelgemisch zusammen mit ausgefallenem LiCl durch Filtration abgetrennt.

Rohprodukt kann durch Waschen oder Kristallisation aufgereinigt werden. Auf diese Weise wurden erfolgreich Komplexe des Yttriums (**49**), Samariums (**50**) und Neodyms (**51**) dargestellt.



Schema 21: Darstellung der Chlorido-Pinzetten-Komplexe des Y (**49**), Sm (**50**) und Nd (**51**) unter Salzeliminierung.

Die Ausbeuten sind mit 36% (**49**), 56% (**50**) und 44% (**51**) unbefriedigend, was auf die mäßige Löslichkeit der Komplexe zurückgeführt werden kann. Vermutlich wurde Produkt bei der Abtrennung des ausgefallenen Lithiumchlorids verloren. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Signal. Während die Y-Spezies **49** bei $\delta_{\text{P}} = 18.3$ ppm (d, $^2J_{\text{PY}} = 4.7$ Hz) im zu erwarteten Bereich detektiert wird (s. Tabelle 5), erscheint das Signal des Sm-Komplexes **50** weiter Tieffeld-verschoben bei $\delta_{\text{P}} = 25.9$ ppm und das des Nd-Komplexes **51** im Hochfeld bei $\delta_{\text{P}} = -68.4$ ppm. Der Grund für die ungewöhnlichen Verschiebungen von **50** und **51**, verglichen mit den anderen SEM-Komplexen, liegt in dem unterschiedlich stark ausgeprägten Paramagnetismus des Sm- und Nd-Kerns. Die Tendenz der Verschiebungen steht im Einklang mit verwandten Komplexen in der Literatur. So zeigt ein Sm-I-Pinzettenkomplex des Bissulfidoiminophosphorans eine Tieffeld-Verschiebung und eine Nd-Pinzetten-Spezies mit Bisiminophosphoran-Liganden eine starke Hochfeld-Verschiebung, verglichen mit analogen Komplexen diamagnetischer Seltenerdmetalle.^[57,118]

Trotz des Paramagnetismus, der sich neben paramagnetischen Signalverschiebungen auch in der Verbreiterung der Signale in den NMR-Spektren äußert, sind in den ^1H -NMR-Spektren der drei Komplexe die charakteristischen zum Metall *ortho*-stehenden Protonen detektierbar ($\delta_{\text{H}} = 8.13$ ppm **49**, 8.26 ppm **50**, 11.67 ppm **51**). Allerdings zeigt nur die Y-Spezies **49** das zu erwartende Dublett ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), während bei den paramagnetischen Spezies keine klaren Multiplizitäten auszumachen sind. Die Signale erscheinen als verbreiterte Singulets.

Tabelle 5: ^{31}P -NMR- sowie charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der SEM-Komplexe **44-51**.

Zentralmetall & Reaktivfunktion	P δ_{P} [ppm]	5-(C ₆ H ₄) δ_{H} [ppm]	M-C ₆ H ₄ δ_{C} [ppm]
ScCH ₂ SiMe ₃ (44)	18.6 (s)	8.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz)	194.3 (m)
YCH ₂ SiMe ₃ (45)	15.3 (d, $^2J_{\text{PY}} = 4.8$ Hz)	8.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz)	198.5 (m)
YCH ₂ Ph (47)	17.8 (d, $^2J_{\text{PY}} = 5.4$ Hz)	8.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz)	198.1 (m)
YCl (49)	18.3 (d, $^2J_{\text{PY}} = 4.7$ Hz)	8.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz)	-
YI (48)	20.5 (d, $^2J_{\text{PY}} = 6.4$ Hz)	8.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz)	-
SmCl (50)	25.9 (bs)	8.26 (bs)	-
NdCl (51)	-68.4 (s)	11.67 (bs)	-
LuCH ₂ SiMe ₃ (46)	17.9 (s)	8.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz)	207.2 (m)

Anders als im dargestellten Iodo-Komplex **48** wird für die koordinierenden THF-Moleküle in **49-51** ein Gesamtintegral von 8, entsprechend einem Äquivalent, im ^1H -NMR-Spektrum detektiert, was auf die Bildung Chlorido-verbrückter-Dimere hindeutet. Die Bestätigung dieser Annahme, die auch die mäßige Löslichkeit der Komplexe erklärt, lieferte die Aufklärung der Molekülstruktur.

Durch Abkühlen einer gesättigten toluolischen Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Yttrium-Chlorido-Spezies **49** erhalten werden. Die Verbindung enthält ein Inversionszentrum und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei fehlgeordneten Molekülen Toluol in der asymmetrischen Einheit sowie einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 14 sowie Tabelle 6 dargestellt.

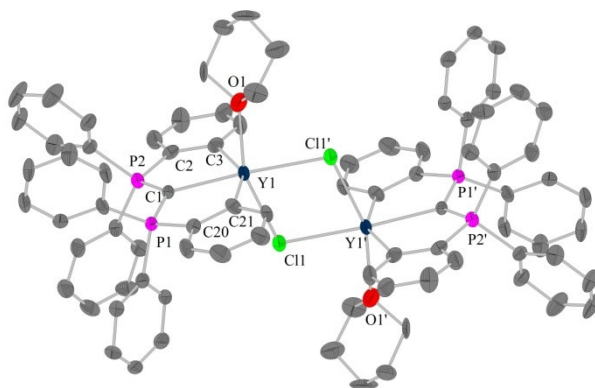


Abbildung 14: Molekülstruktur von **49**.^{**}

Der Vergleich der Molekülstrukturdaten von **49** mit denen des Y-Alkyl- (**45**) und Y-Benzyl-Komplexes (**47**) zeigt große Übereinstimmungen. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des metallierten Liganden stimmen weitestgehend überein; die Werte in der direkten Koordinationssphäre des Yttriums weichen erwartungsgemäß voneinander ab. Das Yttriumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei v. a. die Verzerrung der axialen Positionen aufgrund der Verbrückung sehr stark ist (vgl. O1-Y1-Cl1 $159.0(1)^{\circ}$). Die durch die Metallierung aufgespannten Fünfringe und das P-C-P-Ligandgerüst liegen mit Cl1' annähernd exakt in einer Ebene. Dazu orthogonal ist der durch Y1, Cl1, Y1' und Cl1' aufgespannte Vierring, der ein Parallelogramm mit Innenwinkeln von $79.4(1)^{\circ}$ und $100.6(1)^{\circ}$ darstellt. Dieser Vierring kann als Abstandhalter zwischen den zwei coplanaren Molekülebenen beschrieben werden. Die beobachteten Y-Cl-Bindungslängen sowie Y-Cl-Y- und Cl-Y-Cl-Bindungswinkel liegen im für Verbindungen mit $[\text{L}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})]_2$ -Strukturmotiv erwarteten Bereich.^[138,150] Die Y-Cl-Bindungslängen unterscheiden sich nur geringfügig ($2.684(2)\text{ \AA}$ und $2.748(2)\text{ \AA}$), weshalb die Y-Cl-Y-Bindung als 4e3c-Bindung beschrieben werden kann. Ein hervorstechendes Merkmal der Molekülstruktur ist die, verglichen mit den anderen Y-Komplexen, kurze C1-Y1-Bindungslänge (vgl. 2.482 \AA „Y-CH₂SiMe₃“ **45**, 2.457 \AA „Y-CH₂Ph“ **47**, 2.404 \AA „Y-Cl“ **49**). Der Grund für die verkürzte Bindung liegt in dem negativen induktiven Effekt der Chlorido-Liganden, der zu einer erhöhten LEWIS-Acidität des Zentralmetalls führt. Dadurch wird vermehrt Elektronendichte durch den Liganden doniert. Nichtsdestotrotz sind, wie oben bereits beschrieben, kürzere Yttrium-Alkyliden-Bindungslängen bekannt und die Molekülstrukturdaten sprechen auch hier für eine Y-C-Einfachbindung.

^{**} Während die Salzeliminierungsreaktionen standardmäßig in Toluol/Et₂O durchgeführt wurden, fand die Reaktion, in dessen Folge die Einkristalle erhalten werden konnten, ausnahmsweise in THP statt. Folglich koordiniert in diesem Fall ein (fehlgeordnetes) THP-Molekül an das Yttriumatom.

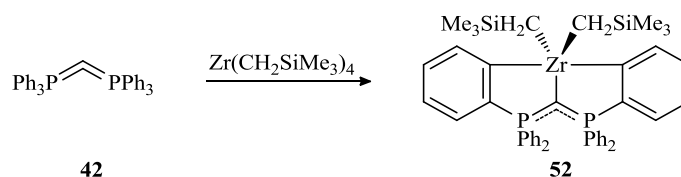
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **49**.

C1-Y1	2.404(5)	O1-Y1-Cl1'	80.9(1)
C3-Y1	2.471(7)	O1-Y1-Cl1	159.0(1)
C21-Y1	2.486(6)	P1-C1-Y1	118.0(3)
Cl1-Y1	2.684(2)	P2-C1-Y1	117.0(3)
Cl1'-Y1	2.748(2)	C3-Y1-Cl1	92.7(2)
C1-P1	1.664(6)	C21-Y1-Cl1	96.3(2)
C1-P2	1.720(6)	C1-Y1-C3	76.8(2)
C2-C3	1.453(8)	C1-Y1-C21	75.2(2)
C20-C21	1.418(7)	C1-Y1-Cl1'	168.9(2)
P2-C2	1.802(6)	Cl1-Y1-Cl1'	79.4(1)
P1-C20	1.816(6)	Y1-Cl1-Y1'	100.6(1)
P1-C1-P2	123.8(3)	P2-C1-P1-C20	0.7(4)
		P1-C1-P2-C2	9.1(4)

Schließlich sollte die Amineliminierungsroute zur Metallierung von **42** getestet werden. Dafür wurde **42** mit $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ in Toluol umgesetzt. Es konnte jedoch selbst nach mehrtägigem Rühren bei 120 °C keine Reaktion beobachtet werden. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen zeigten ausschließlich freien Liganden.

3.5 Darstellung von Gruppe 4-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

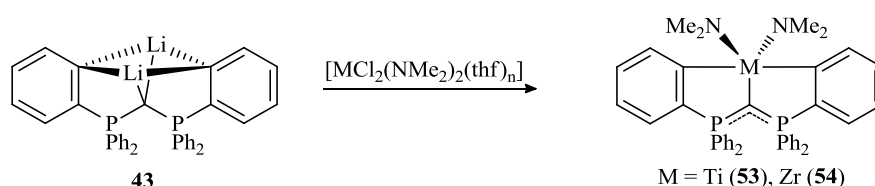
Erste Versuche zur Darstellung von Pinzettenkomplexen des Zirkoniums über die Alkaneliminierungsroute wurden bereits in der eigenen Diplomarbeit untersucht, wobei jedoch keine Umsetzung beobachtet wurde. Die im Vergleich zu SEM-Alkylen erniedrigte Basizität des Zr-Tetraalkyl-Präkursors erfordert harschere Reaktionsbedingungen. Im Rahmen der Dissertation gelang durch Erhitzen einer Lösung von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ und **42** in Toluol auf 100 °C für 1 d die Darstellung des Komplexes **52**.

Schema 22: Darstellung von **52** unter Alkaneliminierung.

Die Bildung des Zirkonium-Bisalkyl-Komplexes **52** wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das ^{31}P -NMR in C_7D_8 zeigte eine Spezies bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 33.1$ ppm. Das Signal ist wie erwartet, aufgrund der Entschirmung durch die Metallierung, verglichen mit dem Signal des Liganden **42** Tieffeld-verschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das charakteristische Tieffeld-verschobene Dublett für die zum Metall *ortho*-stehenden Protonen bei $\delta_{\text{H}} = 8.36$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) detektierbar. Das Verhältnis der Integrale der *ortho*-Protonen und der CH_2SiMe_3 -Gruppen korreliert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das für den metallierten Kohlenstoff ($\text{Zr-C}_6\text{H}_4$) typische Tieffeld-verschobene Signal bei $\delta_{\text{C}} = 197.8$ ppm. Das Signal erscheint als Multipllett aufgrund des, wie im Kapitel 3.4 bereits für SEM-Komplexe beschriebenen, Vorliegens eines Spinsystems höherer Ordnung.

Obwohl die Bildung von **52** eindeutig nachgewiesen werden konnte, war die Synthese nicht selektiv, denn es gelang keine vollständige Reaktion zur Zielverbindung. Stets wurde ein Gemisch aus freiem Ligand **42** und Komplex **52** erhalten, wobei eine Trennung aufgrund ähnlicher Löslicheitseigenschaften nicht gelang. Durch längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen konnte keine weitere Umsetzung zum Komplex erreicht werden, wenngleich noch freier Ligand und Präkursor in Lösung vorlagen. Nach mehreren Tagen Rühren bei 120 °C zersetzte sich schließlich der Präkursor. Es wurde im besten Fall 60% Komplex **52** erhalten, bei 40% freiem Liganden **42**.

Nach dem halbwegs erfolgreichen Versuch der *ortho*-Metallierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans über die Alkaneliminierungsroute wurde die für SE-Metalle für das vorliegende Ligandensystem bewährte Salzeliminierungsroute untersucht. Dafür sollte nach oben beschriebener Reaktionsvorschrift ein $\text{MCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ -Vorläufer ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) mit dem lithiierten Liganden **43** umgesetzt werden (s. Schema 23).



Schema 23: Darstellung *ortho*-metallierter Hexaphenylcarbodiphosphoran-Komplexe der Gruppe 4 über Salzeliminierungen.

Die Pinzetten-Komplexe des Titans (**53**) und Zirkoniums (**54**) konnten nach der Abtrennung von ausgefallenem Lithiumchlorid als gelb-braune Pulver in hoher Ausbeute (ca. 90%) und guter Reinheit erhalten werden. Die NMR-Spektren der beiden Komplexe – gemessen in C_6D_6 – zeigen Signale mit beinahe identischer chemischer Verschiebung. So wird in den ^{31}P -NMR-Spektren jeweils ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 31.8$ ppm (**53**) und $\delta_{\text{P}} = 29.6$ ppm (**54**) detektiert. Die Verschiebungen sind vergleichbar mit der des Zr-Bisalkyl-Komplexes **52** ($\delta_{\text{P}} = 33.1$ ppm). Auch die signifikanten Tieffeld-verschobenen Signale für die *ortho*-Protonen 5- C_6H_4 ($\delta_{\text{H}} = 8.22$ ppm für **53** und $\delta_{\text{H}} = 8.32$ ppm für **54**) im ^1H -NMR-Spektrum und das Metall-gebundene Kohlenstoffatom $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4$ ($\delta_{\text{C}} = 199.7$ ppm für **53** und $\delta_{\text{C}} = 196.4$ ppm für **54**) im ^{13}C -NMR-Spektrum werden beobachtet. Das Integralverhältnis der Protonen der Methylgruppen und der *ortho*-Protonen beträgt, wie erwartet, 6:1.

Durch Abkühlen einer gesättigten toluolischen Lösung von **53** bei -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 15 sowie Tabelle 7 dargestellt.

Das Titanatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei N1, N2 und C1 die trigonale Fläche aufspannen und C3 sowie C21 die axialen Positionen einnehmen. Die $\text{Ti}-\text{C}_6\text{H}_4$ -Bindungslängen sind mit 2.213(2) Å und 2.223(2) Å etwas länger als die $\text{C1}-\text{Ti1}$ -Bindungslänge mit 2.175(2) Å. Im mit **53** verwandten Pinzettenkomplex mit Stickstoffdonoren [$\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{Ph}_2)_2\text{TiCl}_2$] beträgt die Bindungslänge 2.008(4) Å und wird als kurz – verglichen mit Ti-Alkyl-Komplexen – beschrieben.^[121] Somit wird Mehrfachbindungscharakter angenommen. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die kürzere M-C-Bindungslänge auch der höheren LEWIS-Acidität des Metall-Halogenid-Komplexes, verglichen mit Metall-Alkyl-Komplexen, geschuldet ist. Im vorliegenden Komplex **53** mit einer

deutlich längeren Ti-C-Bindung kann jedoch nicht von Mehrfachbindungscharakter gesprochen werden.

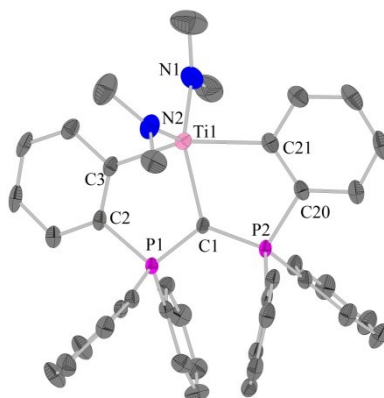


Abbildung 15: Molekülstruktur von **53**.

Die Winkelsumme um das zentrale Kohlenstoffatom C1 beträgt 359.4° und spricht zusammen mit dem P-C-P-Winkel von $123.5(1)^\circ$ für einen sp^2 -konfigurierten Kohlenstoff. Die P-C_{ylid}-Bindungslängen sind mit einer gemittelten Bindungslänge von 1.695 \AA im Bereich Mesomerie-stabilsierter P-C-Doppelbindungen (vgl. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]^+$ d(P-C) = 1.690 \AA) anzusehen.^[145] Folglich ist die in den Schemata gewählte Darstellungsweise für den Komplex – mit sp^2 -hybridisiertem P-C-P-Kohlenstoff und C-M-Einfachbindung – nach Analyse der Molekülstrukturdaten als korrekt anzusehen.

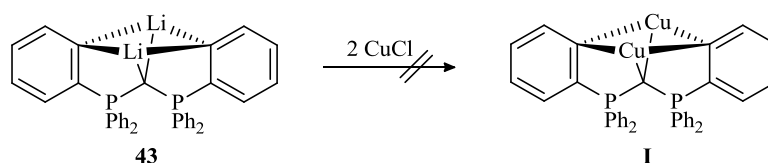
Durch die *ortho*-Metallierung werden zwei annähernd planare Fünfringe aufgespannt. Die Ringe sind nicht vollständig coplanar, sondern minimal verwinkelt. Dennoch liegen die C₆H₄-Ringe, wie bei den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten SE-Metall-Komplexen, praktisch in einer Ebene mit dem P-C-P-Ligandgerüst und den Fünfringen. Dies beschreiben die angegebenen Torsionswinkel (P1-C1-P2-C20 $2.7(1)^\circ$ und C2-P1-C1-P2 $8.6(1)^\circ$). Die beiden Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Tetraeder über eine Ecke (C1) verknüpft sind. Es liegt eine ekliptische Konformation vor, da die Substituenten aufgrund der Pinzetten-Koordination an das Titan fixiert werden.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel ($^\circ$) von **53**.

C1-Ti1	2.175(2)	P1-C1-P2	123.5(1)
N1-Ti1	1.902(2)	P1-C1-Ti1	117.2(1)
N2-Ti1	1.900(2)	P2-C1-Ti1	118.7(1)
C3-Ti1	2.213(2)	C1-Ti1-N1	130.9(1)
C21-Ti1	2.223(2)	C1-Ti1-N2	116.6(1)
C1-P1	1.696(2)	N1-Ti1-N2	112.4(1)
C1-P2	1.694(2)	C1-Ti1-C3	79.3(1)
C2-C3	1.400(3)	C1-Ti1-C21	79.4(1)
C20-C21	1.399(3)	C3-Ti1-C21	155.8(1)
P1-C2	1.792(2)	P1-C1-P2-C20	2.7(1)
P2-C20	1.788(2)	C2-P1-C1-P2	8.6(1)

3.6 Darstellung eines Kupfer-Komplexes des Hexaphenylcarbodiphosphorans

Nach der erfolgreichen Darstellung von Komplexen der frühen Übergangsmetalle über die Salzeliminierungsrouten wurde versucht, das lithiierte Hexaphenylcarbodiphosphoran mit CuCl auf Kupfer umzumetallisieren. Die Gruppe um CAVELL hat mit dem verwandten P-C-P-Liganden mit Stickstoffdonoren (Bis(iminodiphenylphosphorano)methandiid) verschiedene Cu(I)-Komplexe publiziert.^[151] Besonderes Interesse lag auf der Aufklärung der Struktur der Cu(I)-Spezies. Aufgrund der für Cu(I)-Atome bevorzugten linearen Koordination wäre eine Dimerisierung unter Bildung eines planaren Cu-Vierrings denkbar. Die Reaktion wurde analog zu oben beschriebenen Salzeliminierungen durchgeführt.



Schema 24: Versuch der Darstellung eines Cu-Pinzetten-Komplexes des Hexaphenylcarbodiphosphorans (**I**).

Nach der Zugabe von **43** zu einer Suspension von CuCl wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der überstehenden Lösung der rot-braunen Suspension zeigte ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_p = 4.4$ ppm. In dieser Region wird auch das Signal für das Edukt erwartet, jedoch wurde aufgrund des Farbumschlags davon ausgegangen, dass eine Reaktion stattgefunden hatte. Es wurde filtriert und das Filtrat auf ca. die Hälfte des Volumens eingengt. Über Nacht entstanden bei Raumtemperatur für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die isolierte Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit 1.5 Molekülen Toluol in der asymmetrischen Einheit und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur – bei der es sich, wie sich herausstellte, nicht um den in Schema 24 gezeigten Cu-Komplex **I** handelte – sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel eines zweikernigen Cu-Komplexes (**55**) sind in Abbildung 16 sowie Tabelle 8 dargestellt.

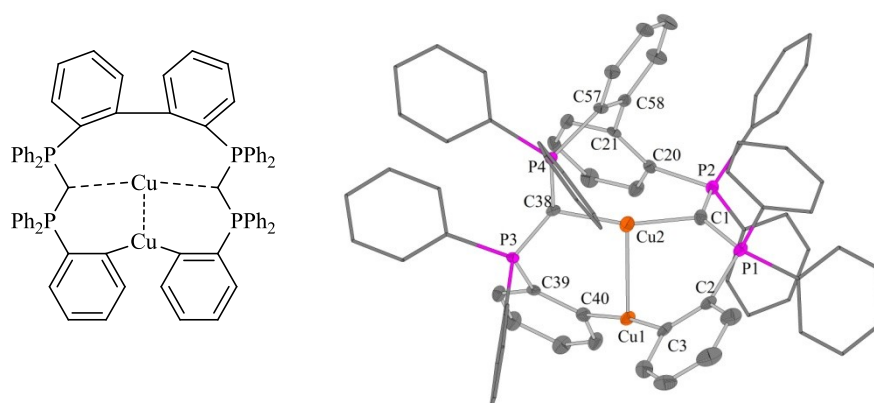


Abbildung 16: Molekülstruktur von **55**. Für eine bessere Übersicht wurden unsubstituierte Phenylringe in vereinfachter Stabform dargestellt.

Es wurde kein Cu-Pinzettenkomplex (**I**) erhalten, sondern das Produkt einer Folgereaktion. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird in Schema 25 vorgestellt. Die Verbindung beinhaltet zwei der ursprünglichen Ligandeneinheiten, die jedoch über eine Aryl-Aryl-Bindung verknüpft sind, sowie zwei

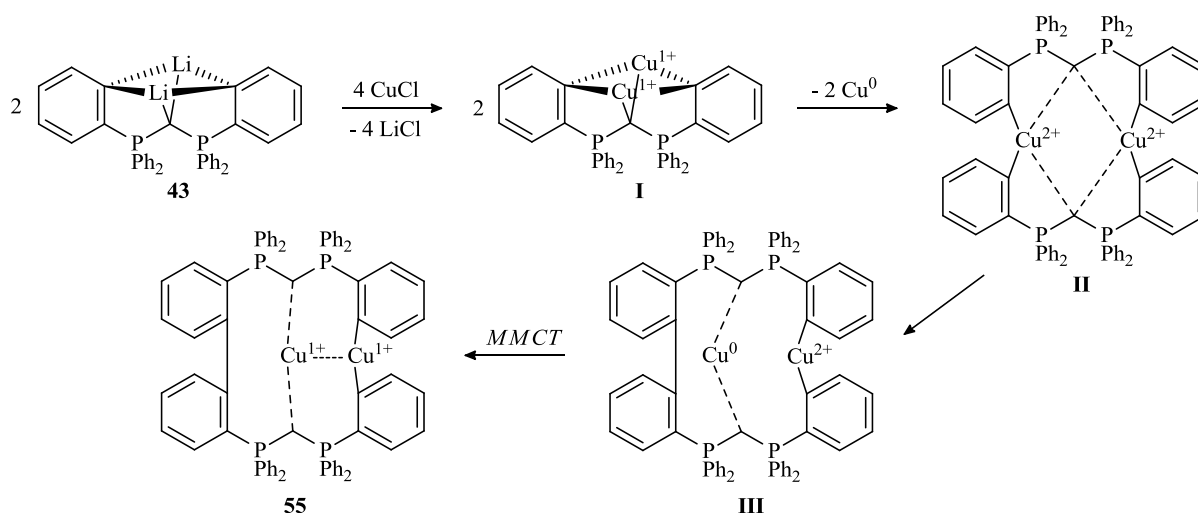
Kupferatome. Folglich hat eine Redoxreaktion stattgefunden, wodurch ein vierzähliger, zweifach negativ geladener Carbodiphosphoran-Ligand resultiert. Zum Ausgleich der Ladungsbilanz müssen die Cu-Atome in Summe zweifach positiv geladen sein. Jedes Kupferatom trägt eine Ladung von plus eins. Neben der Aryl-Aryl-Bindung sind die ursprünglichen Liganden durch je ein Kupferatom zwischen den ylidischen Kohlenstoffatomen sowie zwischen zwei C₆H₄-Fragmenten verknüpft. In Abbildung 16 links ist eine zweidimensionale Struktur der kristallisierten Verbindung dargestellt. Die Abbildung ist jedoch stark vereinfacht. Beispielsweise weist das Molekül keine Spiegelebene auf. Bei der dreidimensionalen Betrachtung (s. Abbildung 16 rechts) stehen die P-C-P-Ligandgerüste annähernd orthogonal zueinander (P1-C1-C38-P3 99.4(4)°). Die zwei Ligandeneinheiten weisen unterschiedliche Strukturdaten auf. So zeigt der Ligand mit P1-C1-P2-Gerüst eine gemittelte P-C_{ylid}-Bindungslänge von 1.675 Å sowie einen P-C-P-Bindungswinkel von 131.6(3)° und der Ligand mit P3-C38-P4-Gerüst eine gemittelte P-C_{ylid}-Bindungslänge von 1.662 Å mit einem P-C-P-Bindungswinkel von 138.2(3)°. Die Bindungslängen sind kürzer als Mesomerie-stabilisierte P-C-Doppelbindungen und weisen hohen Doppelbindungscharakter auf, während die Bindungswinkel stark von einer sp²-Hybridisierung abweichen. Die Beobachtungen sprechen für eine hohe Elektronendichte im Liganden und korrelieren mit dem für die elektronenreichen Kupfer(I)-Atome, die nur schwach LEWIS-azide sind, erwarteten niedrigen Bedarf der Donierung von Elektronendichte.

Wie für d¹⁰-Metalle üblich, sind die Kupferatome annähernd linear koordiniert. Die Cu-C_{Aryl}-Bindungslängen (1.913(5) Å und 1.913(4) Å) liegen in dem für mononukleare Kupfer-Aryl-Verbindungen beschriebenen Bereich (vgl. 1.915(9) Å in [Cu(dppe)₂][CuAr₂] mit Ar = Mesityl).^[152] Die Cu-C_{ylid}-Bindungen sind mit einer gemittelten Länge von 1.914 Å vergleichbar mit den Cu-C-Bindungslängen in Cu(I)-Addukten des Hexaphenylcarbodiphosphorans (z. B. 1.922(6) Å in [{C(PPh₃)₂}Cu(C₅Me₅)]).^[48] Der Cu-Cu-Abstand entspricht mit 2.441(1) Å den in homoleptischen tetrameren Komplexen beschriebenen Werten (z. B. 2.445(1) Å in [2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂Cu]).^[153]

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **55**.

C1-P1	1.683(4)	Cu1-Cu2	2.441(1)
C1-P2	1.664(5)	C21-C58	1.500(6)
C1-Cu2	1.907(4)	P1-C1-P2	131.6(3)
C38-P3	1.666(4)	P3-C38-P4	138.2(3)
C38-P4	1.659(4)	C1-Cu2-C38	163.0(2)
C38-Cu2	1.921(4)	C3-Cu1-C40	171.4(2)
C3-Cu1	1.913(5)	P1-C1-C38-P3	99.4(4)
C40-Cu1	1.913(4)	C20-C21-C58-C57	67.9(5)

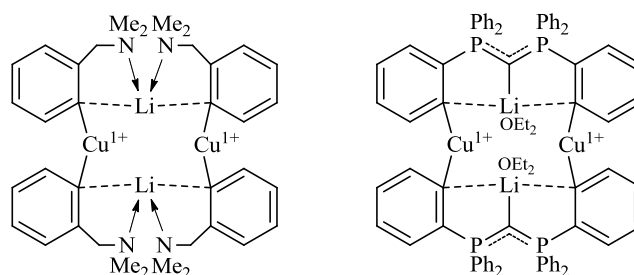
Nach der kristallographischen Untersuchung der Probe wurde der ausgefallene Feststoff separiert und eine NMR-spektroskopische Messung durchgeführt. Allerdings zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum zahlreiche Signale, sodass keine Zuordnung möglich war. Versuche zur Reproduktion der kristallographisch nachgewiesenen Spezies gelangen nicht. Offensichtlich ist der zunächst gebildete Kupfer(I)-Pinzetten-Komplex **I** temperaturempfindlich und zerfällt. Ein vorstellbarer Mechanismus der ablaufenden Reaktion unter Berücksichtigung der Ladungs- und Atombilanz ist in Schema 25 gezeigt.


 Schema 25: Potentieller Mechanismus der Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion zu Cu-Komplex **55**.

Aufgrund des Singulett in der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle könnte zunächst der gewünschte Kupfer(I)-Pinzetten-Komplex **I**, der vermutlich als Dimer vorliegt, entstanden sein. Dieser ist jedoch, wie viele Kupfer(I)-Verbindungen vom Typ CuR und eventuell aus sterischen Gründen, thermisch instabil und zerfällt. Es findet eine Disproportionierung des Cu(I) unter Eliminierung von elementarem Kupfer und Bildung eines Cu(II) -Komplexes (**II**) als nicht isolierbare Zwischenstufe statt. Die Cu(II) -Spezies reagiert unter reduktiver Eliminierung von Cu(0) und einer Aryl-Aryl-Bindungs knüpfung zu Komplex **III**. Das eliminierte Kupferatom wird weiterhin von den ylidischen Kohlenstoffatomen des Liganden koordiniert und es findet ein *Metal-Metal-Charge-Transfer* statt. Dabei wird ein Elektron auf das Cu(II) übertragen, sodass zwei Cu(I) resultieren und eine annähernd lineare Koordination der Kupferatome beobachtet wird (**55**).

Für Kupfer sind zahlreiche Kupplungsreaktionen bekannt. So zum Beispiel die ULLMANN-Synthese zur Verknüpfung aromatischer Halogenide.^[154] Mechanistisch beinhalten ULLMANN-Reaktionen stets eine oxidative Addition von Cu(0) oder Cu(I) und enden mit der reduktiven Eliminierung einer Cu(II) - oder Cu(III) -Spezies. Mit hoher Wahrscheinlichkeit kann die abgelaufene Kupplung in diese Klasse der Reaktionen eingeordnet werden.

Denkbar ist auch, dass die Umsetzung nicht vollständig abgelaufen ist und zunächst ein Organocuprat gebildet wurde, welches zerfallen ist. Abbildung 17 (links) zeigt die Festkörperstruktur von $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4\text{Cu}_2\text{Li}_2$, die wie für GILMAN-Cuprate der allgemeinen Form R_2CuLi üblich, als Dimer vorliegt.^[155]

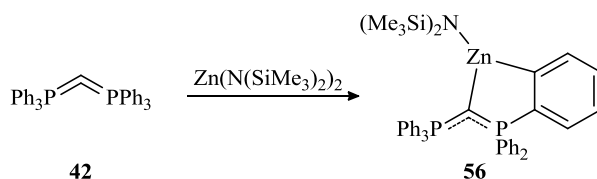

 Abbildung 17: Festkörperstruktur von $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4\text{Cu}_2\text{Li}_2$ (links) und mögliches Zwischenprodukt beim Versuch der Darstellung von **I** (rechts).

Eine ähnliche Struktur kann für ein gemischt-metalliertes Hexaphenylcarbodiphosphoran formuliert werden (s. Abbildung 17 rechts). Die freie Koordinationsstelle für die tetraedrische Koordination der Lithiumatome wäre hier von Diethylether besetzt.

Ebenfalls nicht auszuschließen sind Reaktionen mit Verunreinigungen durch Sauerstoff und bei Kupferorganylen oftmals beobachtete Radikalprozesse.

3.7 Darstellung von Zink-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

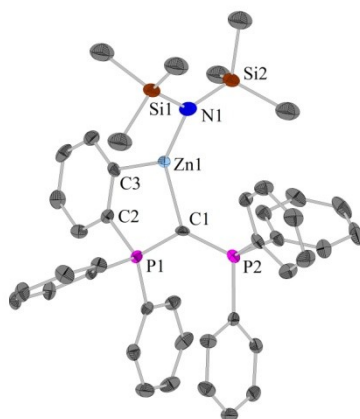
Die *ortho*-Metallierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans mit Zink-Organen wurde zunächst über die Amineliminierungsroute untersucht. Der entsprechende Präkursor $\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ist zwar verglichen mit $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, mit dem keine Deprotonierung von **42** erreicht werden konnte, aus thermodynamischer Sicht weniger basisch, zeigt aber eine höhere LEWIS-Acidität des Zentralmetalls. Für die Reaktion wurden Präkursor und Ligand **42** in Toluol bei 120 °C gerührt. ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigten auch nach mehrtägigem Rühren ein Paar von Dubletts ($\delta_{\text{P}} = 14.2 \text{ ppm}$, $^2J_{\text{PP}} = 39.3 \text{ Hz}$ und $\delta_{\text{P}} = 24.3 \text{ ppm}$, $^2J_{\text{PP}} = 39.4 \text{ Hz}$) und nicht das für eine doppelte *ortho*-Metallierung und ein AA-Spinsystem erwartete Singulett. Folglich wurde auf die selektive einfache *ortho*-Metallierung geschlossen, welche zu einem MX-Spinsystem führt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten sowie die Kristallstrukturanalyse bestätigten die Bildung von **56**. Dass lediglich eine einseitige Deprotonierung erreicht wird, ist auf die deutlich geringere Basizität der zweiten Amidfunktion, verglichen mit der Ersten, zurückzuführen.



Schema 26: Darstellung eines Zn-Chelat-Komplexes des Hexaphenylcarbodiphosphorans (**56**) unter Amineliminierung.

Der Komplex konnte nach einfacher Aufarbeitung durch Entfernung aller flüchtiger Komponenten im Feinvakuum, Waschen und Trocknung in quantitativer Ausbeute als farbloses Pulver erhalten werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das charakteristische Dublett für das zum Metall *ortho*-stehende aromatische Proton ($\delta_{\text{H}} = 8.34 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$), dessen Integral in Einklang mit dem der Hexamethylsilazanid-Protonen steht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann das Tieffeld-verschobene Signal für den Metall-gebundenen C_6H_4 -Kohlenstoff bei 169.1 ppm detektiert werden. Die Tieffeld-Verschiebung ist weniger stark ausgeprägt als bei den Komplexen der frühen Übergangsmetalle, da Zink weniger elektropositiv ist. Das Signal erscheint als Dublett von Dublett mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{CP}} = 38.2 \text{ Hz}$ und $^4J_{\text{CP}} = 8.4 \text{ Hz}$.

Durch Abkühlen einer gesättigten toluolischen Lösung auf -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Verbindung **56** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 18 sowie Tabelle 9 dargestellt.


 Abbildung 18: Molekülstruktur von **56**.

Die einfache Metallierung führt zur Bildung eines Chelatkomplexes, in dem, neben der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe, das ylidische Kohlenstoffatom sowie das deprotonierte Kohlenstoffatom des C_6H_4 -Ringes an das Zinkatom koordinieren. Dies führt zu einer verzerrt trigonal-planaren Geometrie um das Zinkatom. Dreifach-koordinierte Zink-Verbindungen sind reaktiv selten und neigen zur Dimerisierung. Im vorliegenden Komplex wird dies durch die sterisch anspruchsvollen Liganden verhindert. Der durch C1, P1, C2, C3 und Zn1 aufgespannte Fünfring ist nicht als planar zu definieren, da C1 etwas aus der Ebene herausragt. In der Folge sind der Fünfring und die P-C-P-Ebene nicht coplanar.

Die C3-Zn1-Bindungslänge ist mit 2.045(4) Å etwas kürzer als die C1-Zn1-Bindungslänge mit 2.081(4) Å. Im ZnI_2 -Addukt des Hexaphenylcarbodiphosphorans beträgt die entsprechende Zn-C-Bindungslänge 2.000(9) Å.^[51] Die Bindung kann also als Einfachbindung beschrieben werden.

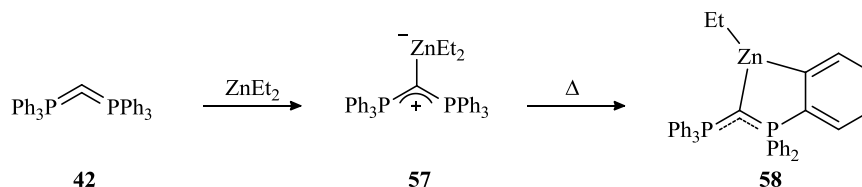
Die Winkelsumme um das zentrale Kohlenstoffatom C1 mit 360.0° und der P-C-P-Winkel mit $124.7(2)^\circ$ sprechen für ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom. Die P-C_{ylid}-Bindungslängen sind mit einer gemittelten Bindungslänge von 1.676 Å kürzer als Mesomerie-stabilisierte P-C-Doppelbindungen (vgl. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}]^+ \text{d}(\text{P-C}) = 1.690 \text{ Å}$).^[145] Folglich ist der Mehrfachbindungsanteil der P-C-Bindungen, verglichen mit den in dieser Arbeit beschriebenen Pinzettenkomplexen früher Übergangsmetalle, größer. Dies geht mit der relativ langen C1-Zn1-Bindungslänge und dem hohen kovalenten Anteil der Bindung einher, was aufgrund des elektronenreichen Zn-Zentralatoms erwartet werden konnte.

Die beiden Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Tetraeder über eine Ecke (C1) verknüpft sind. Es liegt eine gestaffelte Konformation vor, da die Substituenten, anders als in den Pinzettenkomplexen, flexibler sind und somit die energieärmere Anordnung einnehmen.

 Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel ($^\circ$) von **56**.

C1-Zn1	2.081(4)	P1-C1-P2	124.7(2)
C3-Zn1	2.045(4)	P1-C1-Zn1	101.2(2)
Zn1-N1	1.937(10)	P2-C1-Zn1	131.3(2)
C1-P1	1.684(4)	C3-Zn1-N1	133.6(4)
C1-P2	1.668(4)	C1-Zn1-C3	97.2(2)
C2-C3	1.388(6)	C1-Zn1-N1	129.2(4)
P1-C2	1.824(4)	P2-C1-P1-C2	39.9(3)

Als weiterer Zugang zu Zinkkomplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans wurde die Alkaneliminierungsroute untersucht. Dafür wurde Ligand **42** mit Diethylzink in Toluol umgesetzt. Bei Raumtemperatur wird zunächst Adduktbildung beobachtet. Das LEWIS-Säure-Base-Addukt **57** konnte in 95%iger Ausbeute als farbloses Pulver isoliert werden.



Schema 27: Darstellung des ZnEt_2 -Addukts des Hexaphenylcarbodiphosphorans (**57**) und *ortho*-Metallierung unter Alkaneliminierung.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **57** zeigt die erwarteten Signale. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 10.7$ ppm beobachtet. Durch Abkühlen einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Überraschenderweise handelte es sich jedoch um das HCl-Salz des Addukt-Komplexes **57** – ein Zinkat. Woher die Verunreinigung stammt, konnte nicht geklärt werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Strukturparameter sind in Abbildung 19 angegeben. Eine Zink-Ethyl-Einheit ist mit einem Besetzungsverhältnis von 51:49 fehlgeordnet. Es ist lediglich die Form mit der stärkeren Besetzung abgebildet.

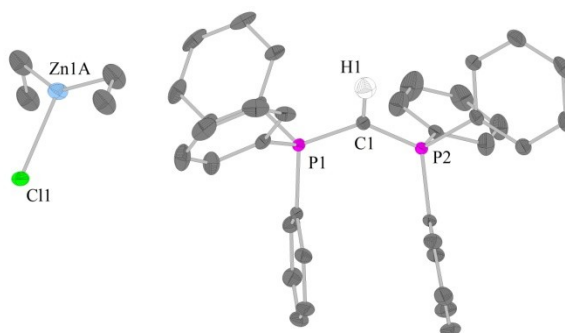


Abbildung 19: Molekülstruktur von **57**(HCl). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-P1 1.696(3), C1-P2 1.694(3) und -winkel [°]: P1-C1-P2 129.7(2).

Die salzartige Verbindung $[\text{HC}(\text{PPh}_3)_2][\text{Et}_2\text{ZnCl}]$ ist noch nicht literaturbekannt, zeigt jedoch keine Besonderheiten. Das $\text{HC}(\text{PPh}_3)_2$ -Kation ist in Verbindung mit diversen Gegenionen bereits beschrieben worden, z. B. in $[\text{HC}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$,^[49] und die Molekülstrukturdaten stimmen weitestgehend überein. Weitere Versuche zur Kristallisation von **57** oder zur Reproduktion von **57**(HCl) wurden nicht unternommen.

Das Erhitzen von **57** auf 120 °C in Toluol führte schließlich zur *ortho*-Metallierung. Erneut konnte nur eine einfache Deprotonierung zum Chelatkomplex erreicht werden. Die Reaktion verlief selektiv unter Abspaltung eines Äquivalents Ethan. Folglich bestand die Aufarbeitung lediglich aus dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum, Waschen und Trocknen. Komplex **58** wurde als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten. Die spektroskopischen Daten, erhoben in C_6D_6 , zeigen ein Paar von Dubletts ($\delta_{\text{P}} = 13.9$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 44.8$ Hz und $\delta_{\text{P}} = 27.3$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 43.7$ Hz) im ^{31}P -

NMR-Spektrum und das Tieffeld-verschobene *ortho*-Proton für 5-C₆H₄ ($\delta_{\text{H}} = 8.59$ ppm, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz) im ¹H-NMR-Spektrum, dessen Integral im erwarteten Verhältnis zu denen der Ethylgruppe steht. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Spektren der Zn-Amid- **56** und Zn-Ethyl-Spezies **58** im aromatischen Bereich kaum.

Durch Abkühlen einer gesättigten toluolischen Lösung auf -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **58** erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 20 sowie Tabelle 10 dargestellt.

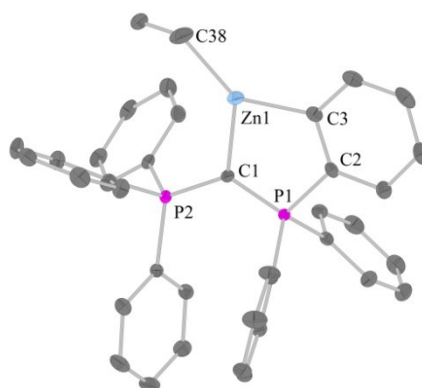


Abbildung 20: Molekülstruktur von **58**.

Im Zink-Ethyl-Komplex **58** ist das Zinkatom in Analogie zum Zink-Amid-Komplex **56** chelatartig koordiniert. Beide Verbindungen zeigen viele strukturelle Gemeinsamkeiten. So wird auch für **58**, aufgrund der koordinativen und sterischen Absättigung durch die Liganden, eine monomere Molekülstruktur erhalten. Allerdings führt der deutlich geringere sterische Anspruch des Ethyl-Liganden, verglichen mit dem Hexamethyldisilazanid-Liganden, zu einer Entspannung des Molekülgerüsts. Repulsive Wechselwirkungen des Liganden mit den Phenyl-Substituenten sind im vorliegenden Komplex deutlich weniger ausgeprägt. Die Zink-Kohlenstoff-Bindungen sind daher kürzer und der P-C-P-Winkel leicht gestreckt. Zudem ist der aufgespannte Fünfring annähernd planar und liegt praktisch in einer Ebene mit dem P-C-P-Gerüst und dem anellierten C₆H₄-Ring.

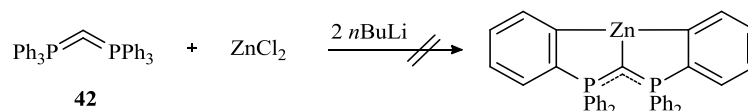
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **58**.

C1-Zn1	2.068(2)	P1-C1-P2	129.3(1)
C3-Zn1	2.019(2)	P1-C1-Zn1	108.7(1)
Zn1-C38	1.988(2)	P2-C1-Zn1	120.1(1)
C1-P1	1.679(2)	C3-Zn1-C38	134.9(1)
C1-P2	1.673(2)	C1-Zn1-C3	92.9(1)
C2-C3	1.403(3)	C1-Zn1-C38	131.8(1)
P1-C2	1.821(2)	P2-C1-P1-C2	12.3(1)

Wie oben beschrieben, konnten über die Routen der Amin- und Alkaneliminierung Chelatkomplexe durch einfache Deprotonierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans erhalten werden. Als dritter Zugangsweg zum entsprechenden Pinzettenkomplex wurde die Salzeliminierungsroute untersucht. Dafür wurde der Dilithium-Komplex **43** mit ZnCl₂ nach der für frühe Übergangsmetalle etablierten

Vorschrift umgesetzt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte eine Vielzahl an Signalen, sodass der Ansatz verworfen wurde.

In einer weiteren Reaktion wurden Ligand **42** und ZnCl_2 in Et_2O vorgelegt und mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Durch diese Reaktionsführung sollte eine Präkoordination des Zinkatoms an das carbanionische Kohlenstoffatom des Liganden gewährleistet werden.



Schema 28: Versuch der Darstellung eines Zn-Pinza-Komplexes des Hexaphenylcarbodiphosphorans über die Salzeliminierungsroute.

Auch bei dieser Kombination aus Alkan- und Salzeliminierung wurden mehrere Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum im Bereich von $\delta_{\text{P}} = 16.8$ ppm bis $\delta_{\text{P}} = 29.5$ ppm beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Feinvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus einer gesättigten THF-Lösung konnten bei -30°C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Allerdings handelte es sich nicht um den in Schema 28 gezeigten Pinza-Komplex, sondern um den Chelatkomplex **59**. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 21 sowie Tabelle 11 dargestellt. Die dinukleare Verbindung enthält ein Inversionszentrum.

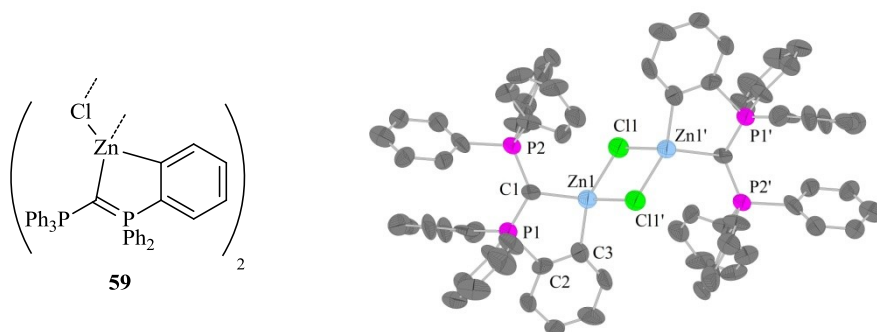


Abbildung 21: Molekülstruktur von **59**.

Der Vergleich der Molekülstrukturdaten von **59** mit denen des Zink-Amid- **56** und Zink-Ethyl-Komplexes **58** zeigt einige Abweichungen (s. Tabelle 12). Das Zinkatom ist zwar weiterhin chelatartig koordiniert, jedoch dimerisiert die Verbindung, womit vier Bindungspartner und eine verzerrt tetraedrische Koordination resultieren. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des metallierten Liganden in **56**, **58** und **59** stimmen weitestgehend überein. Die Werte in der direkten Koordinationssphäre des Zinks weichen erwartungsgemäß voneinander ab. Der durch die Metallierung aufgespannte Fünfring und der anellierte C_6H_4 -Ring liegen in einer Ebene. Mit dem Fünfring über Zn1 verbunden ist der durch Zn1, Cl1, Zn1' und Cl1' aufgespannte Vierring, der in guter Näherung ein Quadrat darstellt. Die Zn-Cl-Bindungslängen sowie die Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel liegen im Bereich bereits beschriebener Chlorido-verbrückter, vierfach koordinierter Zn(II)-Komplexe.^[156] Die Differenz der Zn-Cl-Bindungslängen ist relativ groß ($2.311(4)$ Å und $2.461(4)$ Å), sodass die Bindungssituation am besten mit einer 2e2c-Bindung und einer koordinativen Bindung beschrieben wird.

Die C1-Zn1-Bindungslänge ist, verglichen mit den anderen Zn-Komplexen (vgl. 2.081(4) Å „Zn-N(SiMe₃)₂“ **56**, 2.068(2) Å „Zn-Et“ **58**, 2.098(1) Å „Zn-Cl“ **59**), für einen stark LEWIS-aciden Zink-Chlorido-Komplex relativ lang. Allerdings ist die Vergleichbarkeit aufgrund der verschiedenen Koordinationszahlen der Zinkatome in den Komplexen nicht gegeben.

Auffällig ist, dass der Chlorido-verbrückte Zink-Komplex **59** die einzige der in dieser Arbeit kristallographisch charakterisierten Verbindungen darstellt, bei der die P-C-Doppelbindung der ansonsten Mesomerie-stabilisierten Carbodiphosphorane anhand der Bindungslänge lokalisiert werden kann ($d(\text{C1-P1}) = 1.604(1)$ Å und $d(\text{C1-P2}) = 1.764(1)$ Å). Eine plausible Erklärung, warum die Doppelbindung innerhalb des Fünfringes liegt, kann nicht gegeben werden.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **59**.

C1-Zn1	2.098(1)	P1-C1-P2	127.8(9)
C3-Zn1	1.991(1)	P1-C1-Zn1	107.9(5)
Zn1-Cl1	2.311(4)	P2-C1-Zn1	118.8(6)
Zn1-Cl1'	2.461(4)	C3-Zn1-Cl1	131.4(4)
C1-P1	1.604(1)	C1-Zn1-C3	94.9(5)
C1-P2	1.764(1)	C1-Zn1-Cl1	119.1(3)
C2-C3	1.420(2)	Cl1-Zn1-Cl1'	89.7(2)
P1-C2	1.846(1)	P2-C1-P1-C2	23.5(9)

Für eine erfolgreiche Umsetzung nach Schema 28 sollte eine Kombination aus Alkan- und Salzeliminierung ablaufen. Dabei müsste formal entweder ein Zink-Butyl-Präkursor gebildet werden, der den Liganden unter Abspaltung von Butan deprotoniert, oder der Dilithium-Komplex des Liganden, welcher unter Eliminierung von LiCl zum Pinzettenkomplex reagiert. Die Gründe für die unselektive Reaktion liegen in der hohen Reaktivität der eingesetzten Reaktanden bzw. der entstehenden Zwischenprodukte.

Versuche, die Chlorido-verbrückte Zink-Spezies **59** durch Umsetzung von ZnClN(SiMe₃)₂ mit Ligand **42** in einer Amineliminierungsreaktion zu reproduzieren, gelangen nicht. Es wurde keine Deprotonierung von **42** beobachtet. Ob sich der heteroleptische Präkursor bei der Kommutierungsreaktion von ZnCl₂ und Zn(N(SiMe₃)₂)₂ überhaupt gebildet hatte, konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden. Die Reaktion von ZnCl₂ mit **42** und einem Äquivalent *n*BuLi verlief unselektiv.

Tabelle 12: Ausgewählte Strukturparameter der Zink-Komplexe **56**, **58** und **59**.

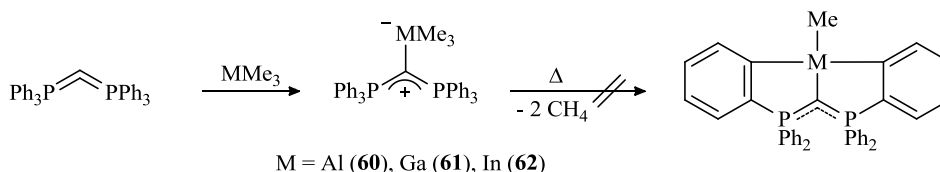
	Zn-N(SiMe ₃) ₂ (56)	Zn-Et (58)	Zn-Cl (59)
C1-Zn1 [Å]	2.081(4)	2.068(2)	2.098(1)
C3-Zn1 [Å]	2.045(4)	2.019(2)	1.991(1)
C1-P1 [Å]	1.684(4)	1.679(2)	1.604(1)
C1-P2 [Å]	1.668(4)	1.673(2)	1.764(1)
P1-C1-P2 [°]	124.7(2)	129.3(1)	127.8(9)
P2-C1-P1-C2 [°]	39.9(3)	12.3(1)	23.5(9)

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass keine Hexaphenylcarbodiphosphoran-Pinzettenkomplexe des Zink erhalten werden konnten. Es wurde ausschließlich eine einseitige *ortho*-Metallierung des Liganden erreicht, was zu Chelatkomplexen führte. Die Begründung liegt in der oben bereits

erwähnten, deutlich niedrigeren Basizität der zweiten Amid- bzw. Alkyl-Gruppe der Präkursoren, verglichen mit der ersten.

3.8 Darstellung von Gruppe 13-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

Im eigenen Fachbereich wurden von PETZ *et al.* Umsetzungen von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ mit LEWIS-aziden Hauptgruppenelementen beschrieben.^[62] Dabei konnten u. a. die Additionsverbindungen $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{InMe}_3]$ und $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{AlBr}_3]$ erfolgreich dargestellt werden. Zudem wurde 2013 von GANDON *et al.* von $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{GaCl}_3]$ berichtet.^[61] Wie zu erwarten, bilden sich die Addukte des Hexaphenylcarbodiphosphorans mit den Gruppe 13-LEWIS-Säuren bereits durch Rühren der Reaktanden bei Raumtemperatur. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stellte sich die Frage, ob die Basizität der Methylgruppen der Präkursoren MMe_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) ausreichend ist, um eine *ortho*-Metallierung bei harscheren Bedingungen, wie in Schema 29 gezeigt, zu realisieren. Dafür wurden zunächst die Addukte des Aluminiums (**60**), Galliums (**61**) und Indiums (**62**) durch Umsetzung der MMe_3 -Präkursoren ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**42**) in Toluol dargestellt. Die Additionsverbindungen fielen nach kurzer Zeit als farblose Pulver aus. Nach der Aufarbeitung wurden sie in guten Ausbeuten von über 80% in sehr guter Reinheit erhalten. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte aufgrund der schlechten Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Die ^{31}P -NMR- und IR-spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen von PETZ *et al.* für **62** angegebenen Werten überein und sind für die drei Komplexe sehr ähnlich.^[62]



Schema 29: Darstellung der Additionsverbindungen $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{MMe}_3]$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**60**), Ga (**61**), In (**62**)) und versuchte *ortho*-Metallierung.

Neben dem InMe_3 -Addukt **62**, dessen Molekülstruktur bereits bekannt ist,^[62] konnte das AlMe_3 -Addukt **60** kristallographisch charakterisiert werden. Genau wie das GaCl_3 - und das InMe_3 -Addukt kristallisiert der Komplex in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

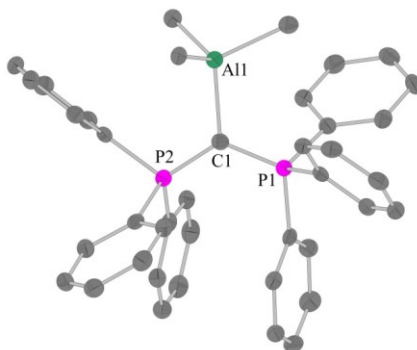
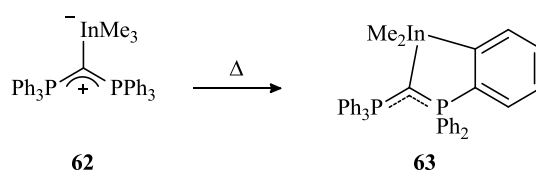


Abbildung 22: Molekülstruktur von **60**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-P1 1.697(2), C1-P2 1.695(2), C1-Al1 2.095(2) und -winkel [°]: P1-C1-P2 122.7(1), P1-C1-Al1 116.5(1), P2-C1-Al1 120.8(1).

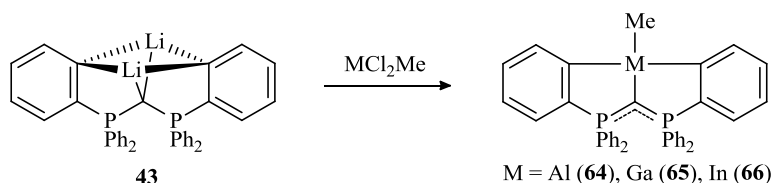
Auch die weiteren Parameter der drei Verbindungen sind annähernd identisch, sodass die Molekülstrukturen als isostrukturell bezeichnet werden können. Aus diesem Grund sei auf die genauere Diskussion der Struktur in Abbildung 22 verzichtet und auf die Literatur verwiesen.^[61,62]

Mit dem Ziel der *ortho*-Metallierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans unter Alkaneliminierung wurden die Addukte **60–62** in Toluol bei 120 °C gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Allerdings wurde in allen Fällen eine Zersetzung des Komplexes unter Rückbildung von Ph₃P=C=PPh₃ (**42**) beobachtet. Lediglich beim Erhitzen des InMe₃-Addukts **62** deutete ein Paar von Dubletts im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta_P = 15.6$ ppm und 22.2 ppm, $^2J_{PP} \approx 35$ Hz) auf die einseitige *ortho*-Metallierung hin (s. Schema 30). Chelatkomplex **63** konnte jedoch nicht isoliert oder weiter analysiert werden. Die Basizität der Methylgruppen ist also nicht ausreichend groß, um **42** zu deprotonieren.



Schema 30: Einfache *ortho*-Metallierung von **62** unter Alkaneliminierung.

Da die Darstellung von Gruppe 13-Pinzettenkomplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans über die Alkaneliminierung nicht erfolgreich war, wurde die für andere Metalle bereits erfolgreich durchgeführte Salzeliminierungsroute untersucht. Dafür sollte nach bekanntem Reaktionsschema ein MCl₂Me-Vorläufer^{††} (M = Al, Ga, In) mit dem dilithiierten Liganden **43** umgesetzt werden (s. Schema 31).



Schema 31: Darstellung *ortho*-metallierter Hexaphenylcarbodiphosphoran-Komplexe der Gruppe 13 über Salzeliminierungen.

Die Umsetzungen lieferten Suspensionen, wobei Feststoff und Lösung durch Zentrifugieren und anschließendes Dekantieren getrennt wurden. In der Aufarbeitung liegt der Grund für die mäßigen Ausbeuten (ca. 30%), da die Verbindungen offensichtlich eine schlechte Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittelgemisch (Toluol/Diethylether) zeigen und somit zusammen mit dem entstehenden Lithiumchlorid abgetrennt wurden. Durch Optimierung der Aufarbeitung sollten höhere Ausbeuten realisierbar sein. Da die Reinheit der Komplexe jedoch gut war, wurden dahingehend keine Versuche unternommen. Die Komplexe [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂}]MMe] (M = Al (**64**), Ga (**65**), In (**66**)) zeigen sehr ähnliche NMR-spektroskopische Daten. So erscheinen die Signale im ³¹P-NMR-Spektrum – gemessen in C₆D₆ – mit $\delta_P = 20.2$ ppm (**64**), 20.8 ppm (**65**) und 20.0 ppm (**66**) bei annähernd identischen chemischen Verschiebungen. Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten sind aufgrund der schlechten

^{††} Die Präkursoren wurden aus den entsprechenden Trimethyl- und Trichlorido-Verbindungen über Kommutierungsreaktionen dargestellt.

Löslichkeiten der Komplexe lückenhaft; die Phosphor- und Metall-gebundenen quartären Kohlenstoffatome konnten in der Regel nicht detektiert werden. Vor allem die Tieffeld-verschobenen Dubletts der zum Metall *ortho*-ständigen Protonen in den ^1H -NMR-Spektren, sowie deren Integralverhältnis zur Methylgruppe, belegen jedoch die erfolgreiche Darstellung der Verbindungen **64-66**. Auch wird im aliphatischen Bereich je ein Singulett für die Metall-gebundene Methylgruppe detektiert, dessen Integral mit dem der *ortho*-Protonen der C_6H_4 -Protonen im korrekten Verhältnis steht.

Einige Tage nach der spektroskopischen Untersuchung des Gallium-Komplexes **65** wurden aus der C_6D_6 -Lösung im NMR-Rohr für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen Benzol in der asymmetrischen Einheit und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die GaMe-Einheit ist fehlgeordnet und mit einer Wahrscheinlichkeit von 10% zwischen zwei anderen Phenylringen lokalisiert. Es soll jedoch nur die mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorliegende – in Abbildung 23 gezeigte – Molekülstruktur diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 dargestellt.

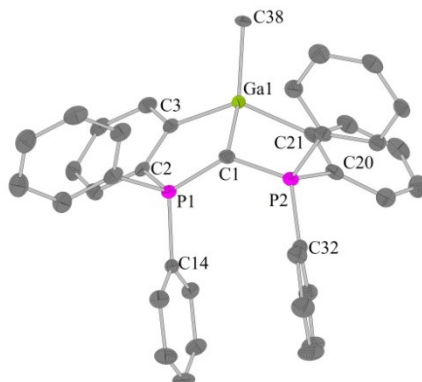


Abbildung 23: Molekülstruktur von **65**.

Das Galliumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die C-Ga-C-Winkel in den Fünfringen mit $92.9(1)^\circ$ und $94.1(1)^\circ$ am kleinsten sind. Der Grund liegt in der Pinzetten-artigen Koordination, die zu einer sterischen Hinderung im Komplex führt. Die vier Ga-C-Bindungslängen unterscheiden sich lediglich um 0.06 \AA – wobei die C1-Ga1-Bindung mit $2.063(2) \text{ \AA}$ die längste ist – obwohl die jeweiligen koordinierenden Kohlenstoffatome unterschiedlicher Natur sind. In der Literatur werden für GaCl_3 -Addukte zyklischer Alkylaminocarbene C-Ga-Bindungslängen von 2.036 \AA - 2.064 \AA beschrieben und für das entsprechende Addukt von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**42**) eine C-Ga-Bindungslänge von $1.981(1) \text{ \AA}$.^[61] Im mit **65** verwandten Pinzettenkomplex mit Schwefeldonoren $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\}\text{GaCl}]_2$, welcher als Dimer vorliegt, beträgt die Bindungslänge $1.972(4) \text{ \AA}$.^[157] Kürzere Werte werden für Ga-Komplexe Phosphanyl-stabilsierter Carbene beobachtet ($1.935(6) \text{ \AA}$).^[158] Anders als bei den in Kapitel 3.4 und 3.5 beschriebenen Komplexen der frühen Übergangsmetalle ist die Diskussion eines möglichen Doppelbindungscharakters der C1-M1-Bindungslänge im Fall von **65** hinfällig.

Die Winkelsumme um das zentrale Kohlenstoffatom C1 beträgt 342.8° . Der P-C-P-Winkel liegt mit $130.7(1)^\circ$ über dem für einen sp^2 -konfigurierten Kohlenstoff erwarteten Wert, was mit einer Abstoßung der elektronenreichen, sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphor begründet

werden kann. Die P-C_{ylid}-Bindungslängen sind mit einer gemittelten Bindungslänge von 1.682 Å im unteren Bereich Mesomerie-stabilsierter P-C-Doppelbindungen (vgl. [(Ph₃P)₂CH]⁺ d(P-C) = 1.690 Å) anzusehen.^[145] Die beiden Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Tetraeder über eine Ecke (C1) verknüpft sind. Es liegt eine ekliptische Konformation vor, da die Substituenten aufgrund der Pinzetten-Koordination an das Gallium fixiert werden. Dies spiegelt sich im Torsionswinkel C14-P1-P2-C32 mit 22.5(1)° wider.

Die durch die *ortho*-Metallierung aufgespannten Fünfringe liegen nicht in einer Ebene. Nur einer der Ringe ist planar. In der Folge liegen auch die C₆H₄-Ringe nicht in einer Ebene mit dem P-C-P-Ligandgerüst. Die angegebenen Torsionswinkel (P1-C1-P2-C20 104.0(2)° und C2-P1-C1-P2 125.8(2)°) beschreiben die Abwinkelung der metallierten Phenyl-Substituenten aus der P-C-P-Ebene. Die beobachtete Konformation bezüglich der Fünfringe kann als „Offenes Buch“, mit der C1-Ga1-Bindung als Buchrücken, beschrieben werden.

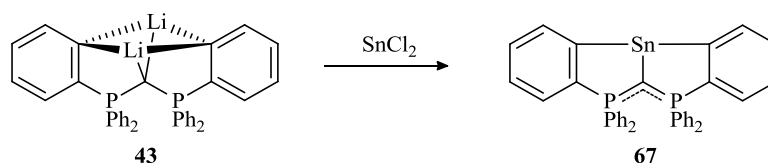
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **65**.

C1-Ga1	2.063(2)	P1-C1-P2	130.7(1)
C38-Ga1	2.005(2)	P1-C1-Ga1	107.5(1)
C3-Ga1	2.011(2)	P2-C1-Ga1	104.6(1)
C21-Ga1	2.045(3)	C1-Ga1-C38	118.9(1)
C1-P1	1.678(2)	C1-Ga1-C3	94.1(1)
C1-P2	1.684(2)	C1-Ga1-C21	92.9(1)
C2-C3	1.404(3)	C3-Ga1-C38	115.3(1)
C20-C21	1.413(3)	C21-Ga1-C38	112.7(1)
P1-C2	1.817(2)	P1-C1-P2-C20	104.0(2)
P2-C20	1.823(2)	C2-P1-C1-P2	125.8(2)
		C14-P1-P2-C32	22.5(1)

3.9 Darstellung von Zinn-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

Hexaphenylcarbodiphosphoran konnte, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, doppelt *ortho*-lithiiert werden. In den vorangegangenen Kapiteln wurden erfolgreiche Salzeliminierungen mit frühen Übergangs- und Gruppe 13-Metallen beschrieben. In der eigenen Arbeitsgruppe wurden bei verschiedenen Ligandsystemen (Ramirez-Ylid, siehe Kapitel IV.3.2 und Ph₃P=O^[138]) Umsetzungen von Lithium-Komplexen zu den entsprechenden Zinn-Komplexen durchgeführt. In Analogie dazu sollten Zinn-Komplexe des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans dargestellt werden.

Für die Transmetallierung wurde **43** nach oben für verschiedene Metallhalogenide beschriebener Vorschrift mit SnCl₂ umgesetzt. In einer Salzeliminierungsreaktion fiel Lithiumchlorid aus, das Produkt blieb gelöst. Nach dem Abtrennen des Niederschlags durch Filtration und Trocknung wurde der Sn(II)-Komplex **67** mit einer Ausbeute von 75% erhalten.



Schema 32: Darstellung eines *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphoran-Komplexes des Zinns (**67**) über die Salzeliminierung.

Die NMR-Spektren des Komplexes – gemessen in C_6D_6 – belegen eine selektive Reaktion. So wird im ^{31}P -NMR- und ^{119}Sn -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 25.8$ ppm und $\delta_{Sn} = 136.9$ ppm detektiert. Das signifikante Tieffeld-verschobene Dublett der *ortho*-Protonen ($5-C_6H_4$) im 1H -NMR-Spektrum ist mit den *ortho*-Phenyl-Protonen überlagert und im Bereich von 8.21-8.32 ppm aufzufinden. Es wird keine Kopplung des Sn-Kerns mit benachbarten Kernen beobachtet.

Die Molekülstruktur (s. Abbildung 24) bestätigte schließlich die erfolgreiche Darstellung von **67**. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 1.5 Molekülen Toluol in der asymmetrischen Einheit und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 dargestellt.

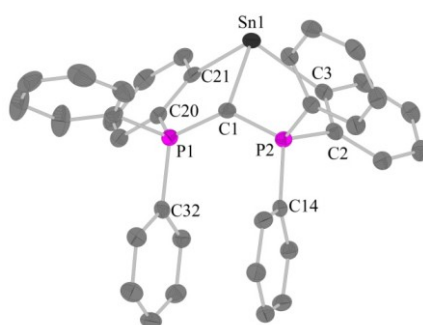


Abbildung 24: Molekülstruktur von **67**.

Das Zinnatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei das freie Elektronenpaar erwartungsgemäß den meisten Raum beansprucht. Entsprechend sind die C1-Sn-C-Winkel ($82.7(1)^\circ$ und $83.8(1)^\circ$) in den Fünfringen ca. 10° spitzer als die C-Ga-C-Winkel in Gallium-Komplex **65** ($92.9(1)^\circ$ und $94.1(1)^\circ$). Die Sn-C-Bindungslängen unterscheiden sich lediglich um 0.04 \AA , wobei die C1-Sn1-Bindung mit $2.271(2) \text{ \AA}$ die Längste ist. Sn(II)-Pinzettenkomplexe mit P-C-P-Ligandgerüst sind bislang nicht beschrieben worden. Die für **67** beobachtete C1-Sn1-Bindungslänge liegt knapp über den in der Cambridge Strukturdatenbank für Sn(II)-Methyl-Bindungen beschriebenen Werten ($2.21\text{-}2.25 \text{ \AA}$).

Ähnlich wie bei Gallium-Komplex **65** weichen die Winkelsumme um das zentrale Kohlenstoffatom C1 (348.4°) und der P-C-P-Winkel (130.8(1)°) relativ stark von den für sp²-konfigurierte Kohlenstoffatome erwarteten Werten ab. Auch hier kann dies mit einer Abstoßung der elektronenreichen, sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphor begründet werden, die sich, anders als in den Pinzettenkomplexen früher Übergangsmetalle, stärker annähern. Die P-C_{ylid}-Bindungslängen sind mit einer gemittelten Bindungslänge von 1.680 Å im unteren Bereich Mesomerie-stabilisierter P-C-Doppelbindungen (vgl. [(Ph₃P)₂CH]⁺ d(P-C) = 1.690 Å) einzuordnen.^[145]

Die beiden Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Tetraeder über eine Ecke (C1) verknüpft sind. Es liegt eine ekliptische Konformation vor, da die Substituenten aufgrund der Pinzetten-Koordination an das Zinn fixiert werden. Dies beschreibt der Torsionswinkel C14-P2-P1-C32 mit 15.6(1)°.

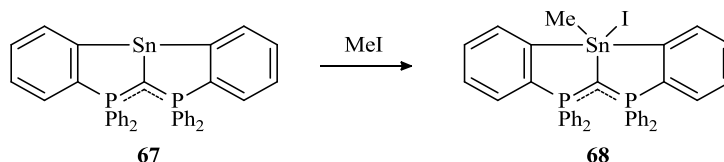
Abweichend von den in vorangegangenen Kapiteln diskutierten Komplexen früher Übergangsmetalle liegen die durch die *ortho*-Metallierung aufgespannten Fünfringe nicht in einer Ebene. In der Folge

liegen auch die C₆H₄-Ringe nicht in einer Ebene mit dem P-C-P-Ligandgerüst. Die angegebenen Torsionswinkel (P1-C1-P2-C2 73.3(2)° und C20-P1-C1-P2 60.0(2)°) beschreiben die Abwinkelung der metallierten Phenyl-Substituenten aus der P-C-P-Ebene. Im Allgemeinen sind die Daten mit denen des Gallium-Komplexes **65** vergleichbar. Auch hier wird eine Konformation bezüglich der Fünfringe beobachtet, die als „Offenes Buch“, mit der C1-Sn1-Bindung als Buchrücken, beschrieben werden kann.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **67**.

C1-Sn1	2.271(2)	P1-C1-P2	130.8(1)
C3-Sn1	2.257(2)	P1-C1-Sn1	110.6(1)
C21-Sn1	2.230(2)	P2-C1-Sn1	107.0(1)
C1-P1	1.676(2)	C3-Sn1-C21	101.8(1)
C1-P2	1.684(2)	C1-Sn1-C3	82.7(1)
C2-C3	1.392(3)	C1-Sn1-C21	83.8(1)
C20-C21	1.407(3)	P1-C1-P2-C2	73.3(2)
P1-C20	1.810(2)	C20-P1-C1-P2	60.0(2)
P2-C2	1.825(2)	C14-P2-P1-C32	15.6(1)

Aufbauend auf der erfolgreichen Darstellung von Verbindung **67** wurde eine oxidative Addition zu der entsprechenden Sn(IV)-Spezies **68** durchgeführt. Dafür wurde **67** in Tetrahydrofuran gelöst und mit Methyljodid versetzt. Nach 16 h Rühren und anschließender Aufarbeitung wurde die gewünschte Verbindung **68** in 90%iger Ausbeute erhalten, was mittels NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse bewiesen werden konnte.



Schema 33: Oxidative Addition des Sn(II)-Komplexes **67** zum Sn(IV)-Komplex **68**.

Anders als bei der Sn(II)-Verbindung **67** werden bei der Sn(IV)-Verbindung **68** Kopplungen mit dem ¹¹⁹Sn-Kern beobachtet. So zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta_P = 16.4$ ppm mit Satelliten ($^2J_{PSn} = 183.1$ Hz). Entsprechend wird im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ein Triplett detektiert, welches bei $\delta_{Sn} = -32.0$ ppm ($^2J_{SnP} = 186.2$ Hz) erscheint. Im ¹H-NMR-Spektrum werden Kopplungen zwischen den Methylprotonen mit dem Zentralmetall detektiert. Das Singulett der Methylgruppe ($\delta_H = 1.03$ ppm) zeigt Satelliten, was durch die NMR-aktiven Isotope ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn (Kernspin: 1/2), bzw. deren ²J-Kopplung mit den Methylprotonen begründet werden kann ($^2J_{H^{117}Sn} = 65.7$ Hz, $^2J_{H^{119}Sn} = 68.2$ Hz). Die Signalförmigkeit ähnelt einem Dublett. Bei genauerer Betrachtung ist jedoch zu erkennen, dass der dem zentralen Singulett nähere Peak etwas kleiner ist. Das Integralverhältnis spiegelt die natürliche Häufigkeit der Isotope wieder (¹¹⁷Sn: 7.7%, ¹¹⁹Sn: 8.6%).^[106] Die Größe der ²J_{HP}-Kopplungskonstanten entspricht den für Sn(IV)-Komplexe mit Donorliganden beobachteten Werten (vgl. $^2J_{H^{119}Sn} = 66.6$ Hz in SnMe(SMe)₃).^[159] Auch 5-C₆H₄ koppelt mit dem Zinn-Kern. Das Dublett liegt wie erwartet im Tieffeld bei $\delta_H = 9.89$ ppm und zeigt eine ³J_{HH}-Kopplung von 7.5 Hz. Aufgrund der ³J_{H_{Sn}}-Kopplung von 5-C₆H₄ mit dem Zinn-Kern werden Satelliten beobachtet. Theoretisch sollte deren Signalförmigkeit aufgrund der Kopplung mit den beiden NMR-aktiven Zinn-

Isotopen (^{117}Sn und ^{119}Sn) einem Dublett von Dublett ähneln. Allerdings wird das Signal nicht aufgelöst und es wird ein breites Dublett für jeden Satelliten mit einer gemittelten Kopplung $^3J_{\text{H}^{117/119}\text{Sn}} = 64.0 \text{ Hz}$ erhalten. Eine $^4J_{\text{HP}}$ -Kopplung, wie für den Sn(IV)-Komplex des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids (**80**) (s. Kapitel IV.3.2), wird nicht beobachtet, bzw. ist nicht aufgelöst.

Bemerkenswert ist, dass der Sn-Kern der Sn(II)-Spezies **67**, anders als bei der Sn(IV)-Spezies **68** beobachtet, nicht mit benachbarten NMR-aktiven Kernen koppelt. Typischerweise zeigen die in der Literatur und in der eigenen Arbeitsgruppe beschriebenen Sn(II)-Spezies Kopplungen (Bsp.: $[\text{Sn}(\text{tppo})_2]$).^[138] Geometrische Faktoren (Torsionswinkel, etc.), die die Kopplung zwischen Kernen beeinflussen, sollten in den beiden Sn-Komplexen eine untergeordnete Rolle spielen, da die Molekülstrukturen sehr ähnlich sind. Folglich müssen dynamische Prozesse, die in Lösung bei Raumtemperatur stattfinden, der Grund für das Ausbleiben der Kopplungen sein. So weist die Sn(II)-Spezies ein freies Elektronenpaar und eine höhere strukturelle Flexibilität auf. Vorstellbar wäre eine Inversion, wie für Amine vielfach beschrieben. Um dynamische Effekte auszuschließen, sollten Tieftemperaturmessungen vorgenommen werden. Allerdings standen dafür zum Zeitpunkt der Arbeit keine Möglichkeiten zur Verfügung.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **68** wurden aus einer THF-Lösung bei -30°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül THF in der asymmetrischen Einheit und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 25 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 dargestellt.

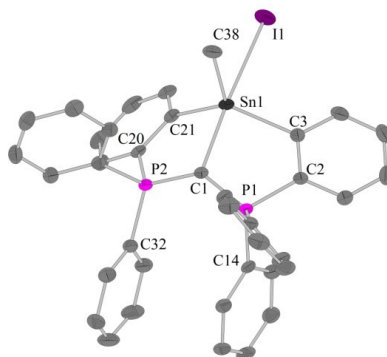


Abbildung 25: Molekülstruktur von **68**.

Das Zinnatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei C21, C38 und C3 die äquatorialen und C1 sowie I1 die axialen Positionen einnehmen. Die Oxidation des Zinns führt, verglichen mit dem entsprechenden Sn(II)-Komplex **67**, aufgrund des nicht mehr vorhandenen freien Elektronenpaares, zu weniger repulsiven Wechselwirkungen und damit zu einer Entspannung der Struktur. Durch den kleineren Ionenradius des Sn(IV)-Ions fügt sich dieses besser in die Sphäre des Pinzettenliganden. So resultiert ein gestreckter C3-Sn1-C21-Winkel (vgl. $128.9(1)^\circ$ in **68** und $101.8(1)^\circ$ in **67**). Die C1-Sn-C-Winkel ($85.8(1)^\circ$ und $85.8(1)^\circ$) in den Fünfringen sind ebenfalls leicht vergrößert (vgl. $82.7(1)^\circ$ und $83.8(1)^\circ$ in **67**), während die C1-Sn1-Bindungslänge verkürzt ist (vgl. $2.223(3) \text{ \AA}$ in **68** und $2.271(2) \text{ \AA}$ in **67**). Wie bei Sn(II)-Komplex **67** unterscheiden sich die Sn-C-Bindungslängen lediglich um 0.04 \AA , und erneut ist die C1-Sn1-Bindung die Längste ($2.223(3) \text{ \AA}$). Im mit **68** verwandten Sn(IV)-Pinzettenkomplex mit Schwefeldonoren $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\}_2\text{Sn}]$ beträgt die Bindungslänge

2.063(2) Å.^[127] In diesem homoleptischen Komplex werden zwei C-Sn-Doppelbindungen formuliert, woraus ein Zinn-Analogon eines Allens resultiert. Die Sn1-C1-Bindung in **68** ist jedoch deutlich länger und wird besser als Einfachbindung beschrieben.

Die weiteren Strukturmerkmale des Ligandgerüsts entsprechen weitestgehend denen des Sn(II)-Komplexes **67**. Auch hier wird eine Konformation bezüglich der Fünfringe beobachtet, die als „Offenes Buch“, mit der C1-Sn1-Bindung als Buchrücken, beschrieben werden kann. Allerdings ist der C3-Sn1-C21-Winkel, wie oben bereits erwähnt, im Vergleich zur Sn(II)-Spezies, gestreckt.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **68**.

C1-Sn1	2.223(3)	P1-C1-P2	130.8(2)
C3-Sn1	2.172(3)	P1-C1-Sn1	113.0(2)
C21-Sn1	2.180(4)	P2-C1-Sn1	109.6(2)
C38-Sn1	2.162(4)	C3-Sn1-C21	128.9(1)
I1-Sn1	3.143(7)	C1-Sn1-C3	85.8(1)
C1-P1	1.674(3)	C1-Sn1-C21	85.8(1)
C1-P2	1.687(3)	C1-Sn1-C38	104.4(1)
C2-C3	1.402(5)	C1-Sn1-I1	170.9(1)
C20-C21	1.399(5)	P1-C1-P2-C20	53.3(2)
P1-C2	1.824(4)	C2-P1-C1-P2	33.4(2)
P2-C20	1.817(3)	C14-P2-P1-C32	19.3(2)

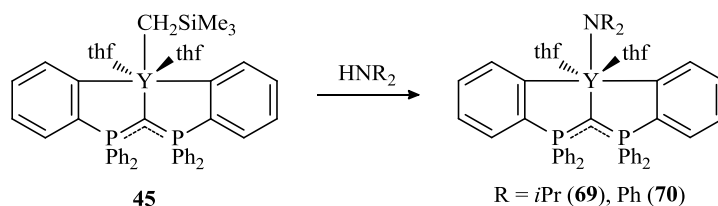
3.10 Reaktivitätsuntersuchungen an $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$

Die Evaluierung der Reaktivität einer dargestellten Spezies ist von zentraler Bedeutung für die Anwendung der Verbindung in katalytischen Prozessen. Insbesondere die Feststellung der Reaktivfunktion in einem Komplex, d. h. die Detektion der schwächsten M-R-Bindung ist essentiell. Idealerweise verbleibt der dargestellte Ligand – hier Hexaphenylcarbodiphosphoran – als „Zuschauer“ unverändert am Zentralmetall koordiniert und beeinflusst die am Zentralmetall stattfindende Reaktion. So kann beispielsweise die Taktizität eines Polymers gesteuert werden, während der Ligand an der eigentlichen Polymerisationsreaktion nicht teilnimmt. Abhängig von der gewählten Syntheseroute und dem entsprechenden Präkursor verbleiben je nach Wertigkeit des Metalls und Zähnnigkeit des Liganden ein oder mehrere Gruppen am Zentralmetall. Diese Gruppen stellen die Reaktivfunktionen dar, die an der Reaktion teilnehmen und in der Regel abgespalten werden, um Koordinationsstellen freizugeben.

Zur Untersuchung der Stabilität und Reaktivität der Yttrium-Alkyl-Spezies **45** wurde diese mit verschiedenen Substraten umgesetzt. Die Reaktionen erfolgten zunächst im NMR-Maßstab. Dabei wird nur wenig Substanz verbraucht und die Reaktion bedarf keiner Aufarbeitung. Zudem können eventuell entstandene Nebenprodukte identifiziert werden. Für die Umsetzungen wurden ca. 30 µmol **45** in der *Glovebox* in ein NMR-Rohr eingewogen und in 0.6 mL deuteriertem Benzol gelöst. Anschließend wurde in der *Glovebox*, oder an der SCHLENK-Linie mit Hilfe eines NMR-Abfüllstücks ein Äquivalent Substrat zugegeben. Bei gasförmigen Substraten wurde das Gas über eine Kanüle für ca. 20 Sekunden in die Lösung von **45** im NMR-Rohr eingeleitet. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Erfolgreiche Umsetzungen wurden im größeren Maßstab wiederholt.

Zunächst wurde die Reaktivität von **45** gegenüber protischen Verbindungen untersucht. Dafür wurde **45** mit Aminen umgesetzt. Während bei der Zugabe primärer Amine die Zersetzung des Komplexes

erfolgte, konnte mit den weniger aziden sekundären Aminen eine selektive Aminolyse unter Bildung der entsprechenden Amido-Komplexe **69** und **70** beobachtet werden.



Schema 34: Aminolyse von Alkyl-Komplex **45**.

Auf die NMR-spektroskopischen Daten soll nicht weiter eingegangen werden, da sich diese nur in den Signalen für die Reaktivfunktion von **45** unterscheiden. Die Darstellung des Diphenylamino-Komplexes **70** konnte erfolgreich im größeren Maßstab wiederholt werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Toluol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 1.5 fehlgeordneten Molekülen Toluol sowie 0.5 fehlgeordneten Molekülen Benzol in der asymmetrischen Einheit und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 26 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 dargestellt.

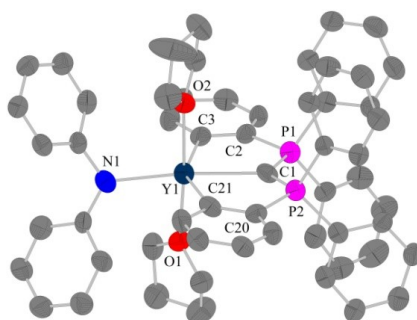


Abbildung 26: Molekülstruktur von **70**.

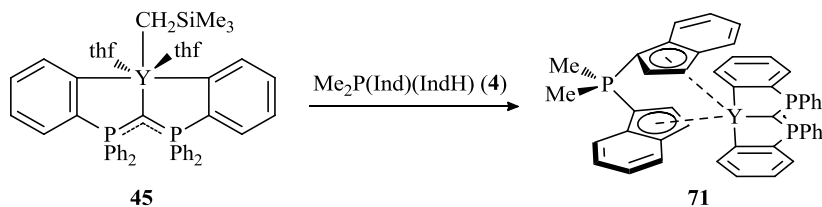
Für die Diskussion der Struktur sei auf Yttrium-Alkyl-Komplex **45** verwiesen (s. Tabelle 3). Die Komplexe sind zwar nicht isostrukturell, Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind jedoch annähernd identisch. So stimmen beispielsweise die C1-Y1-Bindungslängen mit 2.482(8) Å exakt überein.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **70**.

C1-Y1	2.482(8)	P1-C1-P2	125.9(5)
N1-Y1	2.354(6)	P1-C1-Y1	118.0(4)
C3-Y1	2.512(7)	P2-C1-Y1	115.8(3)
C21-Y1	2.526(7)	C1-Y1-N1	174.0(2)
C1-P1	1.645(7)	C1-Y1-C3	75.2(2)
C1-P2	1.709(7)	C1-Y1-C21	75.5(2)
C2-C3	1.426(10)	C3-Y1-N1	109.1(2)
C20-C21	1.400(10)	C21-Y1-N1	100.4(2)
P1-C2	1.813(7)	O1-Y1-O2	174.7(2)
P2-C20	1.803(7)	P1-C1-P2-C20	3.0(5)
		C2-P1-C1-P2	5.8(5)

Die Umsetzungen mit Phenylacetylen, Wasser und *tert*Butanol verliefen unselektiv.

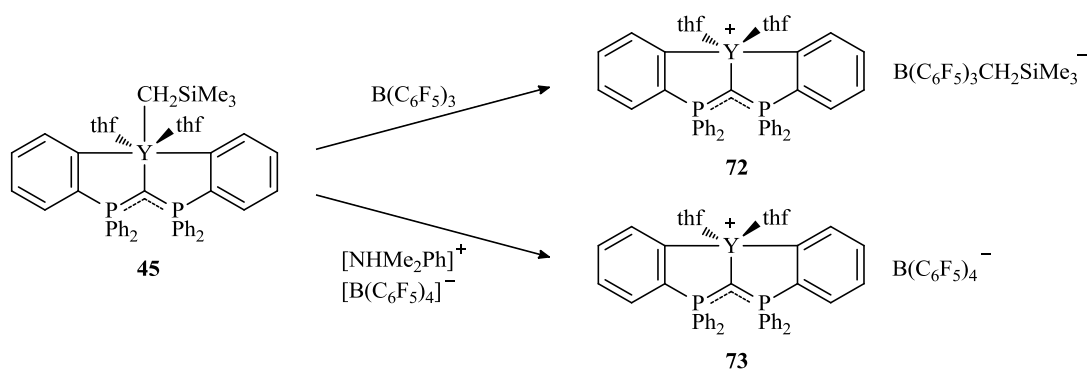
In einer NMR-Reaktion wurde **45** mit dem CH-aziden CpPCp-Liganden **4** (s. Kapitel II, 3.1.2) zur Reaktion gebracht. Unter Abspaltung von Tetramethylsilan konnte selektiv der CpPCp-Pinzettenkomplex **71** erhalten werden.



Schema 35: Darstellung des CpPCp-Pinzettenkomplexes **71**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **71** zeigt ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = -9.9$ ppm für den CpPCp-Liganden und ein Dublett bei $\delta_{\text{P}} = 22.7$ ppm ($^2J_{\text{PY}} = 5.7$ Hz) für den Pinzettenliganden im Verhältnis 1:2. Auch das Integral der *ortho*-Protonen 5- C_6H_4 stimmt mit dem des Dubletts für die Methylgruppen überein.

Besonders für eine Anwendung in der Katalyse ist die Darstellung kationischer Spezies von Interesse. Da solche Verbindungen hochreaktiv sind, was für Polymerisationsreaktionen erwünscht ist, wurden die Umsetzungen im NMR-Maßstab durchgeführt und möglichst schnell NMR-spektroskopisch untersucht. Die Darstellung erfolgte durch Zugabe von $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bzw. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu dem Alkyl-Komplex **45** in C_6D_6 . Die obere Phase des gebildeten Zwei-Phasen-Systems wurde durch Dekantieren abgetrennt und verworfen. Die untere, ölige Phase wurde in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ gelöst und mittels ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

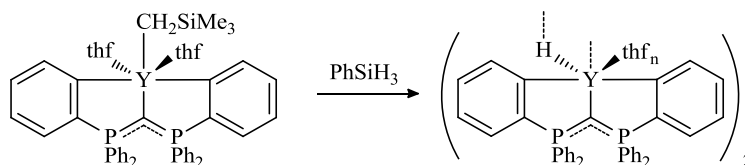


Schema 36: Darstellung der kationischen Yttrium-Spezies **72** und **73**.

In beiden Umsetzungen wurde die kationische Spezies als Hauptprodukt identifiziert, allerdings sind neben den Signalen für **72** ($\delta_{\text{P}} = 21.4$ ppm) und **73** ($\delta_{\text{P}} = 21.3$ ppm) in geringen Mengen Nebenprodukte, bzw. Verunreinigungen im ^{31}P -NMR-Spektrum detektierbar. In den ^{11}B - ($\delta_{\text{B}} = -14.3$ ppm **72**, -16.1 ppm **73**) und ^{19}F -NMR-Spektren sowie durch Massenspektrometrie (ESI(-)) können die gebildeten Anionen nachgewiesen werden. Die exakte Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gestaltet sich aufgrund des diffusen aromatischen Bereichs schwierig. Die *ortho*-Protonen 5- C_6H_4 sind, verglichen mit dem Alkyl-Komplex **45**, Hochfeld-verschoben ($\delta_{\text{H}} = 7.81$ ppm **72**, 7.65 ppm **73**). Im Fall von **72** korreliert das entsprechende Integral mit dem der CH_2SiMe_3 -Gruppe des Anions.

Versuche der Darstellung und Isolierung der kationischen Komplexe im größeren Maßstab lieferten deutlich schlechtere NMR-spektroskopische Daten.

Äußerst reaktive Verbindungen stellen auch Hydridospezies der Seltenerdmetalle dar. Solche Komplexe können beispielsweise über eine σ -Bindungsmetathese mit Silanen als Hydrid-Donor realisiert werden. So wurde **45** mit Phenylsilan in C_6D_6 umgesetzt.



Schema 37: Darstellung des Hydridokomplexes **74**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine selektive Reaktion ($\delta_P = 17.6$ ppm) zum Hydridokomplex **74**. Im 1H -NMR-Spektrum kann das entstandene Nebenprodukt $PhSiH_2CH_2SiMe_3$ identifiziert werden. Zudem wird im Tieffeld des aromatischen Bereichs das charakteristische Dublett der *ortho*-Protonen $5-C_6H_4$ ($\delta_H = 8.74$ ppm, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz) und ein Triplet für den hydridischen Wasserstoff ($\delta_H = 8.72$ ppm, $^1J_{HY} = 24.6$ Hz) detektiert. Das Triplet resultiert aus der Kopplung mit dem NMR-aktiven Yttrium-Kern und gibt Aufschluss über die vorliegende Molekülstruktur. Die Multiplizität spricht für ein Hydrid mit zwei benachbarten Yttrium-Kernen und somit für die Bildung eines Hydrido-verbrückten dimeren Komplexes. Diese dimere Form ist für Seltenerdmetall-Hydrido-Spezies populär, wie beispielsweise in $[\{ PhC(NSiMe_3)_2 \}_2 Y(\mu-H)]_2$, dessen 1H -NMR-spektroskopische Daten für das hydridische Wasserstoffatom mit einem Triplet bei $\delta_H = 8.28$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^1J_{HY} = 27.6$ Hz mit **74** übereinstimmen.^[160] Anhand der Integrale wird ein Verhältnis von Hydrido-Spezies **74** zu $PhSiH_2CH_2SiMe_3$ von 1:2 detektiert, was mit der schlechten Löslichkeit von **74** begründet werden kann. Die Messung eines weiteren ^{31}P -NMR-Spektrums nach der Aufnahme von 2D-NMR-Spektren zeigte die Bildung von Zersetzungsprodukten. Eine Reproduktion im größeren Maßstab zeigte ebenfalls zahlreiche Nebenprodukte.

Die Aktivierung von elementarem Wasserstoff unter Bildung von Tetramethylsilan und der Hydrido-Spezies **74** gelang nicht. Es wurden zahlreiche Spezies im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert. Auch die Insertionsreaktionen mit Carbodiimiden $RN=C=NR$ ($R = iPr, p\text{-Toluoyl}$), Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdisulfid und Isonitrilen $R'NC$ ($R' = Me, C_6H_{11}$) sowie die Reaktionen mit Cyclopentadien, $AlMe_3$ und Methylmethacrylat verliefen unselektiv.

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität von **45** sowie den Sc- (**44**) und Lu-Analoga (**46**) wird in Kapitel V beschrieben.

3.11 Weitere Versuche

3.11.1 Versuch der Darstellung von Na- und K-Salzen

Nach der in Kapitel 3.3 beschriebenen erfolgreichen Darstellung des Dilithium-Salzes des Hexaphenylcarbodiphosphorans (**43**) wurde versucht, analoge Komplexe des Natriums und Kaliums zu erhalten. Diese sollten in Salzeliminierungen weiter umgesetzt werden. Neben dem wissenschaftlichen Interesse an den höheren Homologen bestand die Hoffnung, durch geschickte Wahl des Seltenerdmetall-Präkursoren – bzw. dessen Halogenids – Salze zu eliminieren, die eine optimierte Reaktionsführung zulassen. So ist das Arbeiten in THF im Fall der oftmals schlecht löslichen Halogenid-Komplexe von Vorteil, was durch bei der Reaktion ausfallendes Kaliumiodid problemlos möglich wäre.

So wurde $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**42**) mit NaH in THF und mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol umgesetzt. Dabei wurde jedoch auch bei 120 °C keine Reaktion festgestellt. Durchgeführte ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigten lediglich das Edukt **42**. Analoge Versuche mit den entsprechenden Kalium-Basen verliefen genauso erfolglos wie die Umsetzung mit Benzylkalium in THF. Da die Reaktionen aus thermodynamischer Sicht ablaufen sollten, kann angenommen werden, dass die Aktivierungsbarriere der Reaktionen zu hoch ist.

3.11.2 Versuch der Darstellung von Komplexen über Amineliminierungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, um Hexaphenylcarbodiphosphoran mit Amidpräkursoren über die Amineliminierungsroute zu metallieren. Dafür wurde $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**42**) mit $\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_n$ -Präkursoren in Toluol zunächst bei Raumtemperatur und schließlich bei 120 °C umgesetzt und der Reaktionsfortschritt ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Unter der Prämisse, dass eine Präkoordination des Metalls an den ylidischen Kohlenstoff von **42** stattfindet, sollte die thermodynamische Basizität der Präkursoren ausreichend groß sein, um den Liganden zu deprotonieren. Die für eine Präkoordination aufzubringende Aktivierungsenergie scheint jedoch für den Großteil der eingesetzten Metallbasen zu groß. So wurde bei Umsetzungen mit Amiden der Alkalimetalle (Na, K) keine Reaktion festgestellt. Mit den entsprechenden Erdalkali-Amiden des Calciums und Bariums sowie des Ytterbium(II) wurde bei mehrtägigem Rühren bei 120 °C fast ausschließlich freier Ligand erhalten. Zum Teil konnte ein Singulett im Bereich von $\delta_{\text{P}} = 30\text{--}40$ ppm beobachtet werden, das jedoch nur in einem Anteil von ca. 5-10% vorlag. Durch längere Reaktionszeiten veränderte sich das Integral der neuen Spezies, bei der es sich, aufgrund der Multiplizität um das Addukt, oder den durch doppelte Phenyl-*ortho*-Metallierung entstehenden Pinzettenkomplex handeln könnte, nicht. Wie bereits in Kapitel 3.4 erwähnt, wird auch bei der am stärksten basischen SEM-Amid-Spezies $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ keine Umsetzung beobachtet.

Weitere Versuche wurden mit zweiwertigen Gruppe 14-Präkursoren $\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) durchgeführt. Dabei wurde bei Raumtemperatur lediglich freier Ligand detektiert. Bei 110 °C wurden weitere Spezies erhalten, wobei es sich jedoch um thermische Zersetzungsprodukte handelte. Dafür spricht auch ein sich bildender metallisch glänzender Niederschlag.

Lediglich bei der Umsetzung mit $\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ erfolgte, wie in Kapitel 3.7 beschrieben, eine selektive einfache *ortho*-Deprotonierung und es wurde der entsprechende Chelat-Komplex **56** erhalten.

Folglich ist die LEWIS-Acidität der eingesetzten Präkursoren maßgebend für die erfolgreiche Metallierung von **42**.

Abschließend wurden Präkursoren $M(N(SiMe_3)_2)_2$ mittlerer und später Übergangsmetalle ($M = Mn, Fe(thf), Co$) getestet. Die Umsetzungen mit den paramagnetischen Mn(II) und Co(II)-Verbindungen zeigten bei Raumtemperatur freien Liganden. Während auch nach dem Erhitzen des Mn-Ansatzes lediglich **42** detektiert wurde, bildeten sich bei der Reaktion mit dem Co-Präkursor mehrere Spezies, die im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale im Bereich von $\delta_P = 20-25$ ppm zeigten. Die 1H -NMR-Spektren konnten aufgrund des Paramagnetismus nicht sinnvoll ausgewertet werden. Vor allem im Fall des Mn(II) ist die Bildung eines Komplexes nicht ausgeschlossen. Der starke Paramagnetismus des d^5 -*high-spin* Zentralmetalls lässt keine NMR-spektroskopische Charakterisierung zu. Da lediglich **42** detektiert wurde, könnte eine unvollständige Umsetzung stattgefunden haben.

Beim Versuch der Darstellung eines Fe(II)-Komplexes wurde erneut keine Reaktion bei Raumtemperatur beobachtet. Das Erhitzen auf 80 °C führte zur Bildung einer neuen Spezies bei $\delta_P = 23.4$ ppm, die im Verhältnis von 3:2 zu freiem Ligand (**42**) vorlag. Da die Signale im 1H -NMR-Spektrum jedoch stark verbreitert waren, konnte die Bildung eines Fe-Komplexes nicht bestätigt werden.

3.11.3 Versuch der Darstellung von Komplexen mittlerer und später Übergangsmetalle über Salzeliminierungen

Die Salzeliminierungsrouten wurden erfolgreich zur Darstellung von Pinzettenkomplexen des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans eingesetzt. Auf diesem Wege wurden Verbindungen der Seltenerdmetalle (s. Kapitel 3.4), der Gruppe 4 (s. Kapitel 3.5), der Gruppe 13 (s. Kapitel 3.8) und des Zinns (s. Kapitel 3.9) dargestellt. In Analogie zu den erfolgreichen Umsetzungen sollten Komplexe der mittleren und späten Übergangsmetalle durch die Reaktion derer zweiwertiger Halogenide mit dem Dilithium-Komplex des Hexaphenylcarbodiphosphorans (**43**) synthetisiert werden. Die Präkursoren wurden, wie üblich, in Diethylether suspendiert und bei 0 °C mit **43** versetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde per ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt.

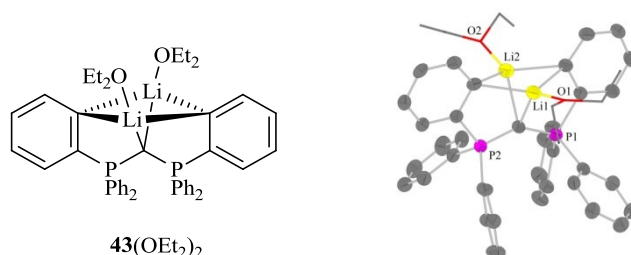
Die Reaktionen mit $MnCl_2$, $MnBr_2$ und $[Mn(OTf)_2(MeCN)]$ lieferten nach der Filtration orange-braune Lösungen, die keine Signale in den NMR-Spektren zeigten, was zunächst für die Bildung von paramagnetischen d^5 -*high-spin*-Komplexen spricht. Es wurde versucht, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Die Bildung von Mn-Komplexen konnte somit nicht bewiesen werden. Genauso verhielt es sich für die Umsetzung mit $CoCl_2$, die zu einem d^7 -*high-spin*-Komplex führen würde.

Die Reaktionen mit den Halogeniden der Gruppe 8 $FeCl_2$ und $[RuCl_2(PPh_3)]$ sowie Gruppe 10 $[NiCl_2(dppe)]$ und $[NiBr_2(dme)]$ verliefen hingegen unselektiv.

4 Zusammenfassung

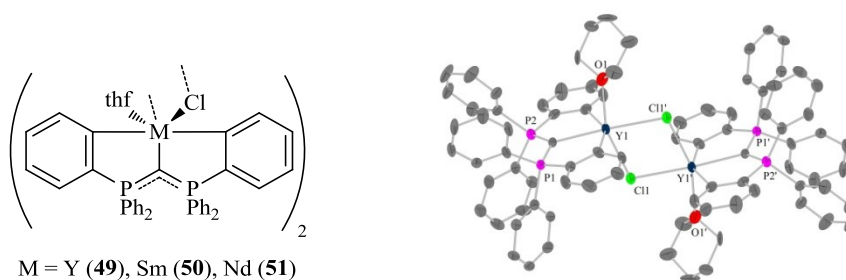
In diesem Kapitel wurde die Chemie des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans in Verbindung mit verschiedenen Haupt- und Übergangsmetallen untersucht. Zunächst wurde die Ligandsynthese durch die Substitution des Lösungsmittels (Benzol) optimiert. Die Verwendung von Toluol hat, neben der geringeren Toxizität, den Vorteil, dass die Dehalogenierung nach 2 h Refluxieren abgeschlossen ist und das Produkt nach der Heißfiltration bei -30 °C auskristallisiert werden kann. Das ohnehin polymorphe Hexaphenylcarbodiphosphoran (**42**) wurde in zwei neuen Modifikationen kristallisiert. Dabei wurde in einer Struktur eine lineare P-C-P-Geometrie beobachtet, was insofern bemerkenswert ist, als dass bislang mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ lediglich ein lineares Carbodiphosphoran beschrieben wurde.

Als prädestinierte Syntheseroute zur Darstellung von Pinzettenkomplexen der frühen Übergangs- und Hauptgruppenmetalle erwies sich die Umsetzung von Metallhalogeniden mit dem Dilithium-Komplex des Hexaphenylcarbodiphosphorans (**43**) über die Salzeliminierung. Die Metallierung von **42** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi kann im großen Maßstab durchgeführt werden und liefert Verbindung **43** in hoher Ausbeute und Reinheit als beige-farbenes Pulver.

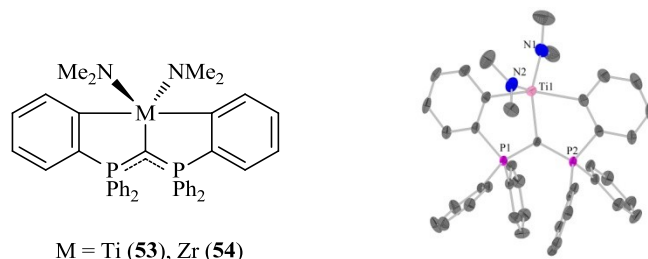


Es wurden optimale Reaktionsbedingungen ausgearbeitet, die für den Großteil der getesteten Metallpräkursoren zu einer selektiven Transmetallierung führen. So können durch die Umsetzung von **43** mit Metallhalogeniden bei 0 °C in einem Toluol/Diethylether-Gemisch unter zweifacher Eliminierung von Lithiumchlorid die entsprechenden Pinzettenkomplexe erhalten werden. Die dargestellten Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch und strukturell charakterisiert.

Mit den solvatisierten SEM-Trichloriden $[\text{MCl}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$) resultieren die SEM-Chlorido-Komplexe **49-51**, die als Chlorido-verbrückte Dimere vorliegen. Das Yttriumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert und das Ligandgerüst – bestehend aus den aufgespannten Fünfringen sowie den annelierten Phenylringen – ist annähernd planar.

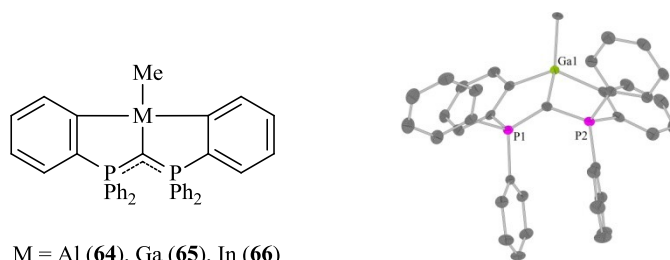


Die Ummetallierung mit den Gruppe 4-Präkursoren $[\text{MCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) führt zu den entsprechenden Bisamido-Pinzettenkomplexen **53** und **54**. Auch hier wird ein planares Ligandengerüst beobachtet bei einer trigonal-bipyramidalen Koordination des Zentralmetalls.



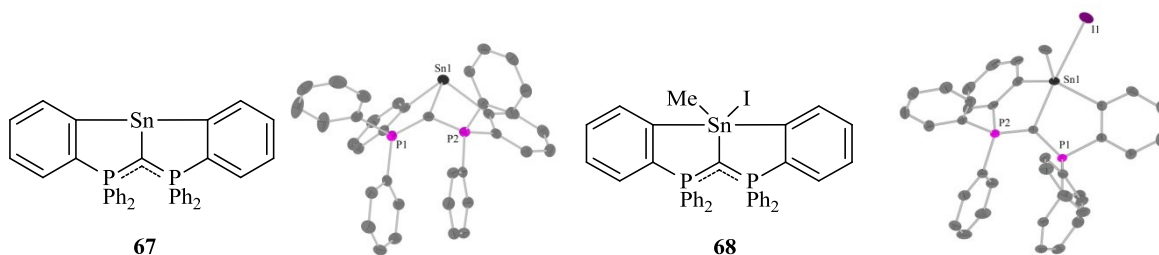
M = Ti (**53**), Zr (**54**)

Neben frühen Übergangsmetallen sollten auch Komplexe mit Hauptgruppenmetallen dargestellt werden. So konnten Gruppe 13-Präkursoren MCl_2Me ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) in Salzeliminierungsreaktionen erfolgreich zu den Pinzettenkomplexen **64-66** umgesetzt werden. Die verzerrt tetraedrische Koordination des Zentralmetalls führt zu einer Konformation des Liganden, die als „Offenes Buch“ beschrieben werden kann.

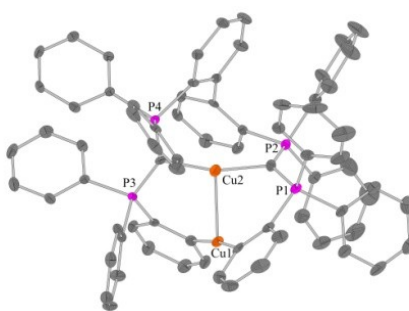
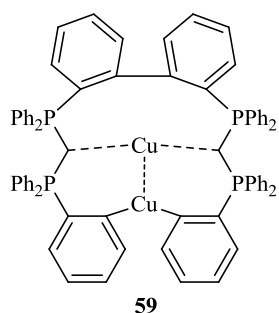


M = Al (**64**), Ga (**65**), In (**66**)

Strukturell vergleichbar ist der durch Umsetzung von **43** mit SnCl_2 erhaltene Pinzettenkomplex **67**. Das freie Elektronenpaar am Sn(II)-Atom führt jedoch zu einer stärkeren Verzerrung der tetraedrischen Geometrie. Der Sn(II)-Komplex **67** konnte in einer oxidativen Addition mit MeI in die entsprechende Sn(IV)-Spezies **68** überführt werden.

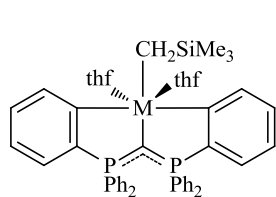


In Analogie zu den beschriebenen Reaktionen sollte die Koordinationschemie des Cu(I) in Verbindung mit dem dianionischen Hexaphenylcarbodiphosphoran-Liganden untersucht werden. Zwei Äquivalente CuCl wurden mit **43** in einer Salzeliminierungsreaktion umgesetzt, woraufhin für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden konnten. Die Molekülstruktur zeigte jedoch keinen Cu-Pinzettenkomplex, sondern das Produkt einer Folgereaktion.

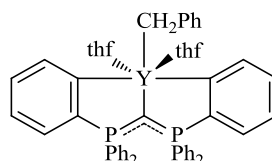
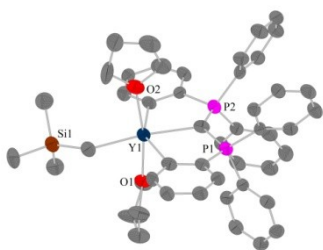


Es wurde ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung des Chelatkomplexes **59** unter Dimerisierung erklärt. Dabei findet eine Aryl-Aryl-Bindungsknüpfung und folglich eine Redoxreaktion statt. Beide Cu-Atome sind annähernd linear koordiniert und liegen in der Oxidationsstufe +1 vor.

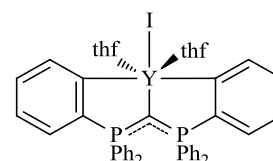
Neben der Salzeliminierungs- wurde auch die Akaelinierungsroute mit den Seltenerdmetall-Präkursoren $[M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_n]$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) evaluiert. Die entsprechenden Alkyl-Pinzetten-Komplexe **44-46** wurden unter zweifacher *ortho*-Metallierung von **42** und Eliminierung von zwei Äquivalenten SiMe_4 in hoher Reinheit erhalten. Ebenfalls erfolgreich verliefen die Umsetzungen mit $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_{3.25}]$ und $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{I}(\text{thf})_3]$ zum Benzyl- **47** und Iodo-Komplex **48** unter Eliminierung von Toluol.



M = Sc (**44**), Y (**45**), Lu (**46**)

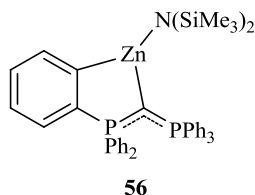


47

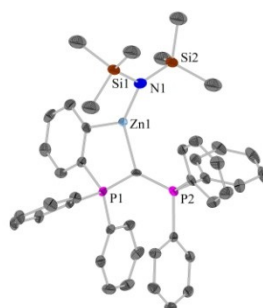


48

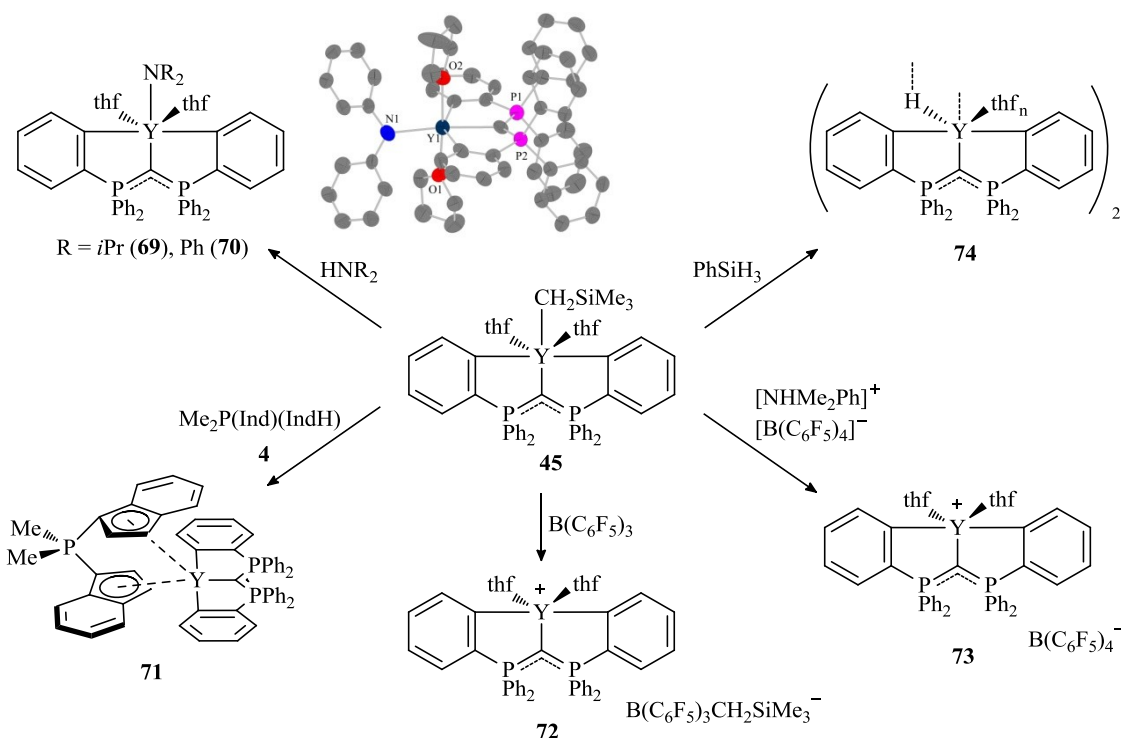
Neben der Alkan- und Salzeliminierung wurde als dritter Zugangsweg zu Pinzettenkomplexen des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans die Amineliminierung untersucht. Allerdings konnte mit Amid-Präkursoren keine Deprotonierung des Liganden beobachtet werden. Einzig mit $\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ gelang die einfache *ortho*-Metallierung zum Chelatkomplex **56**. Daraus wurde geschlossen, dass nicht nur die thermodynamische Basizität, sondern die LEWIS-Acidität der eingesetzten Präkursoren maßgebend für die erfolgreiche Metallierung von **42** ist.



56



In Reaktivitätsstudien wurde die Yttrium-Alkyl-Spezies **45** mit verschiedenen Substraten zur Reaktion gebracht, um die Stabilität bzw. Reaktivität der Verbindung zu untersuchen.



Die Protolyse-Reaktionen mit sekundären Aminen führten zu den entsprechenden Amido-Komplexen **69** und **70**. Auch die Umsetzung mit dem CH-aziden CpPCp-Liganden $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (**4**) führte selektiv zu dem CpPCp-Pinzettenkomplex **71**.

Bei der Reaktion mit Phenylsilan wurde eine Hydrido-Spezies (**74**) unter σ -Bindungsmetathese erhalten. Der Komplex liegt vermutlich als Hydrido-verbrücktes Dimer vor. Charakteristisch ist das für den Hydrido-Liganden beobachtete Triplett bei $\delta_{\text{H}} = 8.72$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{HY}} = 24.6$ Hz.

Die Umsetzungen des Alkyl-Komplexes mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ führten zur Bildung der hochreaktiven kationischen Spezies **72** und **73**. Die Charakterisierung erfolgte über Multikern-NMR-Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P).

Zusammenfassend konnten Pinzettenkomplexe des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans mit Metallen des s-, p-, d- und f-Blocks realisiert werden. Bei der Betrachtung der Molekülstrukturen lag besonderes Interesse auf der Natur der $\text{C}_{\text{ylid}}\text{-M}$ -Bindung, da diese kontrovers diskutiert wird. Auf Grundlage der Bindungslängen und -winkel der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe und einem Vergleich mit relevanten, literaturbekannten Verbindungen ist die C-M-Bindung – in Übereinstimmung mit den vorgefundenen Mesomerie-stabilisierten P-C-Doppelbindungen – korrekterweise als Einfachbindung zu formulieren.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken wurden in Kapitel II, 5.1 gegeben.

5.2 Analytische und spektroskopische Methoden

Angaben zu analytischen und spektroskopischen Methoden wurden in Kapitel II, 5.2 gegeben. Die verschiedenen Positionen des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans wurden folgendermaßen benannt:

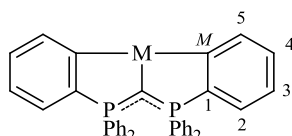
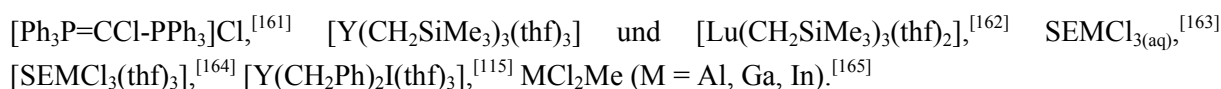


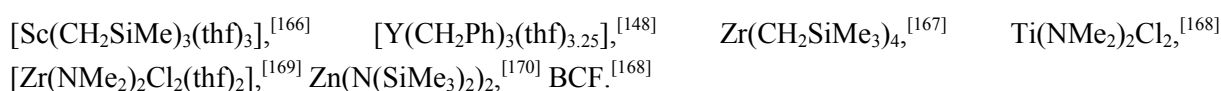
Abbildung 27: Benennung der verschiedenen Positionen des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans.

5.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt (vgl. Kapitel II, 5.3):

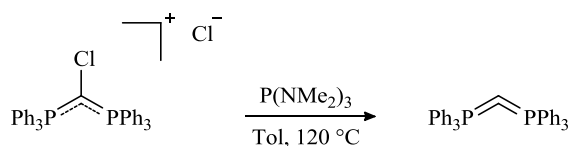


Folgende Verbindungen wurden von Mitarbeitern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:



5.4 Modifizierte Literatursynthesen

5.4.1 Darstellung von Hexaphenylcarbodiphosphoran $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (42)

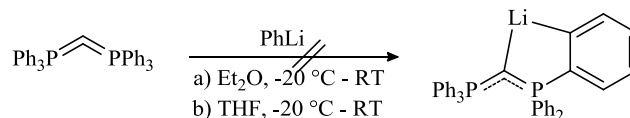


Nach einer modifizierten Vorschrift von APPEL^[22] wurden 0.90 g $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{CCl}-\text{PPh}_3]\text{Cl}$ (1.49 mmol, 1.0 eq) in 30 mL Toluol suspendiert, mit 0.27 mL $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (1.49 mmol, 1.0 eq) versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde heiß filtriert. Das Filtrat wurde auf etwa die Hälfte des Volumens eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, eingengt und erneut kaltgestellt. Das ausgefallene Produkt wurde im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 0.62 g (1.16 mmol, 78%) eines gelben, kristallinen Feststoffs erhalten.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.9$ (s) ppm.

5.5 Lithiierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans

5.5.1 Versuch der Darstellung von $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{Li}]$



a) 0.20 g $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.37 mmol, 1.0 eq) wurden in 8 mL Et_2O suspendiert und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 0.2 mL PhLi -Lösung (2.0 M in $n\text{-Bu}_2\text{O}$, 0.39 mmol, 1.05 eq) versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt, woraufhin eine braune Suspension erhalten wurde. Es wurde eine ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle der Lösung genommen.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Et_2O): $\delta = -3.3$ (s, 22%, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$), 4.9 (s, 78% $[\text{Li}_2\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}]$) ppm.

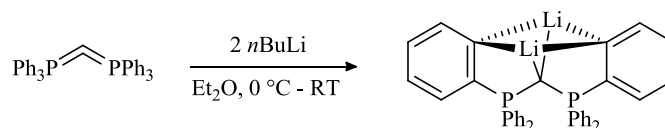
Daraufhin wurde die überstehende Lösung dekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde kurz im FV getrocknet, in C_6D_6 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde ausschließlich $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ detektiert.

b) 0.21 g $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.39 mmol, 1.0 eq) wurden in 8 mL THF suspendiert und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 0.2 mL PhLi -Lösung (2.0 M in $n\text{-Bu}_2\text{O}$, 0.40 mmol, 1.05 eq) versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt, woraufhin eine tiefrote Lösung erhalten wurde. Es wurde eine ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle der Lösung genommen.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF): $\delta = -3.6$ (s, 50%, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$), 26.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 19.2$ Hz, 25%), 35.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 19.1$ Hz, 25%) ppm.

Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der Rückstand in THF-d_8 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden ein Hauptsignal für $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ sowie zahlreiche schwache Signale von 5-40 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden.

5.5.2 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ (43)



0.94 g $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (1.75 mmol, 1.0 eq) wurden in 30 mL Et_2O suspendiert und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 1.5 mL $n\text{-BuLi}$ -Lösung (2.55 M in Hexan, 3.83 mmol, 2.2 eq) versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt, woraufhin eine gelbe Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit 20 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Feinvakuum wurden 0.79 g (1.44 mmol, 82%) eines beige-farbenen Pulvers erhalten.

Einkristalle des Diethyletheradduktes wurden aus einer gesättigten Et_2O -Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.88$ (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 1.3$ Hz, 8H, *m*-Ph); 6.97-7.06 (m, 8H, *p*-Ph / 3- C_6H_4 / 4- C_6H_4); 7.07-7.12 (m, 2H, 2/5- C_6H_4); 7.25-7.35 (m, 8H, *o*-Ph); 7.40-7.49 (m, 2H, 2/5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 124.8$ (t, $^3J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, 3- C_6H_4); 127.9 (m, *m*-Ph, unter Lösungsmittelpeak); 129.6 (s, *p*-Ph); 131.2 (m, 2/5- C_6H_4); 133.5 (t, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, *o*-Ph); 138.8 (m, *i*-Ph); 141.4 (m, 2/5- C_6H_4); 147.1 (m, 1- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für PCP und Li- C_6H_4 detektiert werden. Das Signal für 4- C_6H_4 wird von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

^7Li -NMR (194.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.5$ (s) ppm.

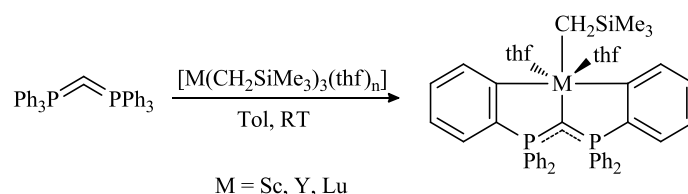
^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.0$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{Li}_2\text{P}_2$, 548.45 g/mol; ber. (gef.): C 81.03 (79.52), H 5.15 (5.06).

Die Darstellung wurde ebenfalls erfolgreich in Benzol sowie Toluol bei 0 °C durchgeführt.

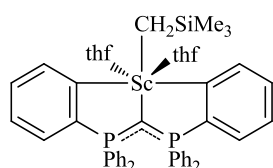
5.6 Darstellung von SEM-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

5.6.1 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (M = Sc (44), Y (45), Lu (46))



Allgemeine Arbeitsvorschrift: $[\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ wurden in Toluol bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Die gelbe Lösung wurde im FV auf 1/3 des Volumens eingengt und bei -30 °C auskristallisiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der kristalline Rückstand im FV getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Pentan gewaschen und erneut im FV getrocknet.

$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (44)



134 mg $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (0.26 mmol, 1.1 eq); 125 mg $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.23 mmol, 1.0 eq); 6 mL Toluol.

Ausbeute: 140 mg (0.17 mmol, 75%), farbloses Pulver.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten.

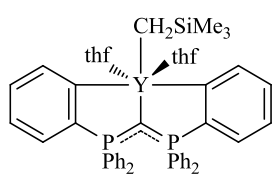
^1H -NMR (400.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.25$ (s, 9H, SiMe_3); 0.39 (s, 2H, Sc-CH_2); 1.35 (m, 8H, THF); 3.85 (m, 8H, THF); 6.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8H, *m*-Ph); 6.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, *p*-Ph); 7.02-7.10 (m, 2H, 2- C_6H_4); 7.31-7.40 (m, 4H, 3- C_6H_4 , 4- C_6H_4); 7.50-7.58 (m, 8H, *o*-Ph); 8.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.3$ (s, SiMe_3); 25.5 (s, THF); 40.7 (s, Sc-CH_2); 69.6 (s, THF); 125.0 (t, $J = 7.5$ Hz, 3- C_6H_4); 127.9 (m, *m*-Ph, von Lösungsmittelpeak überlagert); 129.1 (t, $^2J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, 2- C_6H_4); 129.7 (s, *p*-Ph); 132.8 (t, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, *o*-Ph); 135.1 (m, *i*-Ph); 137.5 (m, 5- C_6H_4); 147.4 (m, 1- C_6H_4); 194.3 (m, $\text{Sc-C}_6\text{H}_4$) ppm. Es konnte kein Signal für PCP detektiert werden. Das Signal für 4- C_6H_4 wird von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.6$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{49}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_1\text{Sc}_1$, 810.95 g/mol; ber. (gef.): C 72.57 (68.11), H 6.84 (6.39).

$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (45)



1.50 g $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (2.65 mmol, 1.2 eq); 1.18 g $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (2.21 mmol, 1.0 eq); 8 mL Toluol.

Ausbeute: 1.38 g (1.61 mmol, 73%), farbloses Pulver.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30°C erhalten.

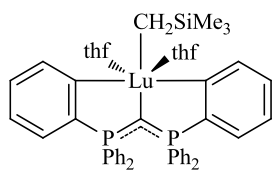
^1H -NMR (400.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.28$ (d, $^2J_{\text{HY}} = 1.7$ Hz, 2H, Y-CH_2); 0.61 (s, 9H, SiMe_3); 1.16 (m, 8H, THF); 3.76 (m, 8H, THF); 6.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, *m*-Ph); 6.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *p*-Ph); 7.01-7.07 (m, 2H, 3- C_6H_4); 7.29-7.36 (m, 2H, 2- C_6H_4); 7.37-7.44 (m, 10H, *o*-Ph, 4- C_6H_4); 8.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.3$ (s, SiMe_3); 25.2 (s, THF); 25.8 (d, $^1J_{\text{CY}} = 31.7$ Hz, Y-CH_2); 70.5 (s, THF); 124.5 (t, $^3J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, 3- C_6H_4); 127.6 (t, $^3J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz, *m*-Ph); 129.2 (s, *p*-Ph); 129.4 (dt, $^2J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{CY}} = 1.2$ Hz, 2- C_6H_4 , zum Teil von Nachbarsignal überlagert); 132.6 (t, $^2J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, *o*-Ph); 137.2 (m, *i*-Ph); 138.7 (m, 5- C_6H_4); 149.5 (m, 1- C_6H_4); 198.5 (m, $\text{Y-C}_6\text{H}_4$) ppm. Es konnte kein Signal für PCP detektiert werden. Das Signal für 4- C_6H_4 wird von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.3$ (d, $^2J_{\text{PY}} = 4.8$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{49}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_1\text{Y}_1$, 854.90 g/mol; ber. (gef.): C 68.84 (68.47), H 6.48 (6.75).

$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (46)



202 mg $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.38 mmol, 1.00 eq); 255 mg $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (0.39 mmol, 1.04 eq); 7 mL Toluol.

Ausbeute: 155 mg (0.16 mmol, 43%), farbloses Pulver.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30°C erhalten.

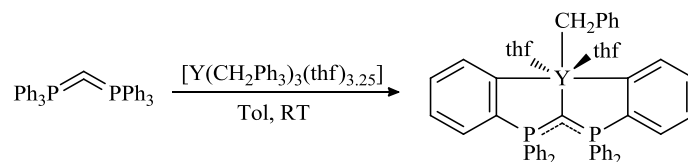
^1H -NMR (400.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.38$ (s, 2H, Lu-CH_2); 0.60 (s, 9H, SiMe_3); 1.22 (m, 8H, THF); 3.74 (m, 8H, THF); 6.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, *m*-Ph); 6.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *p*-Ph); 7.02-7.08 (m, 2H, 3- C_6H_4); 7.32-7.37 (m, 2H, 2- C_6H_4); 7.37-7.43 (m, 8H, *o*-Ph); 7.44-7.48 (m, 2H, 4- C_6H_4); 8.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.4$ (s, SiMe_3); 25.3 (s, THF); 33.9 (s, Lu-CH_2); 70.5 (s, THF); 124.3 (t, $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, 3- C_6H_4); 127.6 (t, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, *m*-Ph); 127.9 (m, 4- C_6H_4 , von Lösungsmittelpeak überlagert); 129.3 (s, *p*-Ph); 130.1 (t, $^2J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, 2- C_6H_4); 132.6 (t, $^2J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, *o*-Ph); 137.3 (m, *i*-Ph); 139.6 (m, 5- C_6H_4); 150.2 (m, 1- C_6H_4); 207.2 (m, $\text{Lu-C}_6\text{H}_4$) ppm. Es konnte kein Signal für PCP detektiert werden.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 17.9 (s) ppm.

Elementaranalyse: C₄₉H₅₅Lu₁O₂P₂Si₁, 940.96 g/mol; ber. (gef.): C 62.55 (57.79), H 5.89 (5.27).

5.6.2 Darstellung von [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂]Y(CH₂Ph)(thf)₂] (47)



99 mg [Y(CH₂Ph)₃(thf)_{3,25}] (0.17 mmol, 1.1 eq) und 81 mg Ph₃P=C=PPh₃ (0.15 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol bei Raumtemperatur für 60 min gerührt. Die orange Suspension wurde über Celite[®] filtriert und im FV vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und im FV getrocknet. Es wurden 75 mg Produkt (0.09 mmol, 60%) als gelbes Pulver erhalten.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung mit 3 Tropfen THF bei -30 °C erhalten.

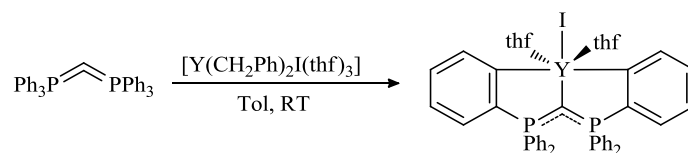
¹H-NMR (400.0 MHz, C₆D₆): δ = 1.12 (m, 8H, THF); 2.52 (s, 2H, CH₂Ph); 3.61 (m, 8H, THF); 6.70 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, *p*-CH₂Ph); 6.81 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, *m*-Ph); 6.91 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4H, *p*-Ph); 7.03-7.08 (m, 2H, 3-C₆H₄); 7.19 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o*-CH₂Ph); 7.26 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, *m*-CH₂Ph); 7.29-7.35 (m, 2H, 2-C₆H₄); 7.38-7.46 (m, 10H, *o*-Ph, 4-C₆H₄); 8.31 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, 5-C₆H₄) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 25.2 (s, THF); 52.6 (s, CH₂Ph); 70.3 (s, THF); 114.6 (s, *p*-CH₂Ph); 122.1 (s, *o*-CH₂Ph); 124.6 (t, ³J_{CP} = 7.7 Hz, 3-C₆H₄); 127.6 (t, ³J_{CP} = 5.1 Hz, *m*-Ph); 129.2 (dt, ²J_{CP} = 12.8 Hz, ³J_{CY} = 1.8 Hz, 2-C₆H₄); 129.3 (s, *p*-Ph); 129.9 (s, *m*-CH₂Ph); 132.6 (t, ²J_{CP} = 4.5 Hz, *o*-Ph); 136.7 (m, *i*-Ph); 138.8 (m, 5-C₆H₄); 149.4 (m, 1-C₆H₄); 155.9 (s, *i*-CH₂Ph); 198.1 (m, Y-C₆H₄) ppm. Es konnte kein Signal für PCP detektiert werden. Das Signal für 4-C₆H₄ wird von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 17.8 (d, ²J_{PY} = 5.4 Hz) ppm.

Elementaranalyse: C₅₂H₅₁O₂P₂Y₁, 858.81 g/mol; ber. (gef.): C 72.72 (64.00), H 5.99 (5.01).

5.6.3 Darstellung von [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂]YI(thf)₂] (48)



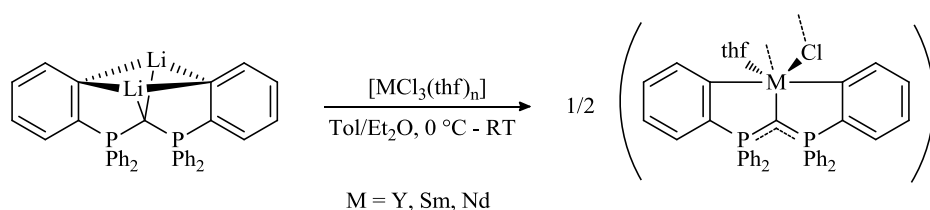
205 mg [Y(CH₂Ph)₂I(thf)₃] (0.33 mmol, 1.25 eq) und 143 mg Ph₃P=C=PPh₃ (0.27 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Toluol bei Raumtemperatur für 18 h gerührt. Die orange Suspension wurde über Celite[®] filtriert und im FV vom Lösungsmittel befreit. Der orange Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und im FV getrocknet. Es wurden 75 mg Produkt (0.13 mmol, 48%) als orange-farbenes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 1:1): δ = 1.55 (m, 8H, THF); 3.49 (m, 8H, THF); 6.74-6.82 (m, 2H, 3- C_6H_4); 6.88 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 8H, *m*-Ph); 6.97-7.10 (m, 8H, *p*-Ph, 2- C_6H_4 , 4- C_6H_4); 7.18-7.27 (m, 8H, *o*-Ph); 8.22 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 1:1): δ = 26.1 (s, THF); 68.0 (s, THF); 124.7 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 7.6 Hz, 3- C_6H_4); 128.1 (s, *m*-Ph, z.T. von C_6D_6 -Signal verdeckt); 129.1 (dt, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.9 Hz, $^3J_{\text{CY}}$ = 2.0 Hz, 2- C_6H_4); 130.0 (s, *p*-Ph); 132.9 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 4.6 Hz, *o*-Ph); 136.5 (m, *i*-Ph); 139.0 (m, 5- C_6H_4) ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnte kein Signal für PCP, 1- C_6H_4 und Y- C_6H_4 detektiert werden. Das Signal für 4- C_6H_4 wird von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

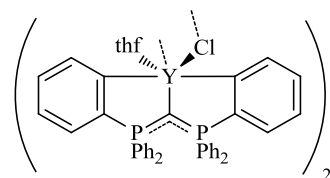
$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 1:1): δ = 20.5 (d, $^2J_{\text{PY}}$ = 6.4 Hz) ppm.

5.6.4 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$ (M = Y (49), Sm (50), Nd (51))



Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.05 Äquivalente $[\text{MCl}_3(\text{thf})_n]$ wurden bei 0 °C in Et_2O vorgelegt und mit einer Suspension von 1.00 Äquivalenten $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ in Toluol versetzt. Es wurde für 16 h bei RT gerührt und eine Suspension erhalten. Es wurde zentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt.

$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$ (49)



152 mg $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ (0.28 mmol, 1.00 eq); 109 mg $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{2.5}]$ (0.29 mmol, 1.05 eq); 4 mL Et_2O ; 4 mL Toluol.

Ausbeute: 73 mg (0.10 mmol, 36%), gelber Feststoff.

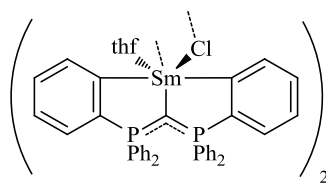
Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 1:1): δ = 1.54 (m, 4H, THF); 3.50 (m, 4H, THF); 6.74-6.81 (m, 2H, 3- C_6H_4); 6.81-6.88 (m, 8H, *m*-Ph); 6.93-7.09 (m, 8H, *p*-Ph, 2- C_6H_4 , 4- C_6H_4); 7.26-7.34 (m, 8H, *o*-Ph); 8.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 1:1): δ = 25.9 (s, THF); 67.8 (s, THF); 124.1 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 7.8 Hz, 3- C_6H_4); 127.6 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.2 Hz, *m*-Ph); 128.8 (dt, $^2J_{\text{CP}}$ = 15.4 Hz, $^3J_{\text{CY}}$ = 1.9 Hz, 2- C_6H_4); 129.3 (s, *p*-Ph); 132.8 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 4.5 Hz, *o*-Ph); 136.5 (m, *i*-Ph); 138.8 (m, 5- C_6H_4) ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnte kein Signal für PCP, 1- C_6H_4 und Y- C_6H_4 detektiert werden. Das Signal für 4- C_6H_4 wird von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 1:1): δ = 18.3 (d, $^2J_{\text{PY}}$ = 4.7 Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{82}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Y}_2$, 1462.06 g/mol; ber. (gef.): C 67.36 (61.82), H 4.96 (4.91).

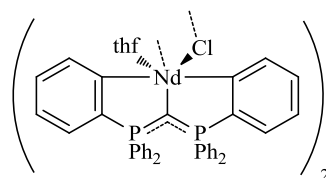
[{ η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂}Sm(μ -Cl)(thf)]₂ (50)


101 mg [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂]Li₂] (0.18 mmol, 1.00 eq); 78 mg [SmCl₃(thf)₂] (0.19 mmol, 1.05 eq); 3 mL Et₂O; 4 mL Toluol.

Ausbeute: 80 mg (0.05 mmol, 56%), gelber Feststoff.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 1:1): δ = 1.18 (s, 4H, THF); 3.31 (s, 4H, THF); 6.87 (s, 2H, arom. H); 7.04 (s, 4H, arom. H); 7.30 (s, 8H, arom. H); 7.60 (m, 8H, arom. H); 8.01 (s, 4H, arom. H); 8.26 (s, 2H, 5-C₆H₄) ppm. Alle Signale sind verbreitert.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 1:1): δ = 25.9 (bs) ppm.

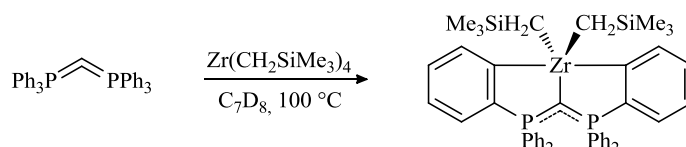
[{ η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂}Nd(μ -Cl)(thf)]₂ (51)


106 mg [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂]Li₂] (0.19 mmol, 1.00 eq); 80 mg [NdCl₃(thf)₂] (0.20 mmol, 1.05 eq); 3 mL Et₂O; 4 mL Toluol.

Ausbeute: 66 mg (0.04 mmol, 44%), grüner Feststoff.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 1:1): δ = 0.57 (s, 4H, THF); 2.74 (s, 4H, THF); 6.42 (s, 2H, 3-C₆H₄); 7.00 (s, 4H, *p*-Ph, 2-C₆H₄ / 4-C₆H₄); 7.33 (s, 8H, *m*-Ph); 7.85 (m, 4H, *p*-Ph, 2-C₆H₄ / 4-C₆H₄); 9.57 (s, 8H, *o*-Ph); 11.67 (s, 2H, 5-C₆H₄) ppm. Alle Signale sind verbreitert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 1:1): δ = -68.4 (s) ppm.

5.7 Darstellung von Gruppe 4-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans
5.7.1 Darstellung von [{ η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂}Zr(CH₂SiMe₃)₂] (52)


Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. 36 mg Zr(CH₂SiMe₃)₄ (81 μ mol, 1.2 eq) und 36 mg Ph₃P=C=PPh₃ (68 μ mol, 1.0 eq) wurden in einem NMR-Rohr in 0.7 mL C₇D₈ gelöst. Die Reaktanden wurden durch Schütteln vermischt und NMR-spektroskopisch untersucht. Da bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet wurde, wurde die Probe für 16 h auf 100 °C im Ölbad erhitzt.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₇D₈): δ = 0.13 (s, 18H, SiMe₃); 1.41 (s, 4H, ZrCH₂); 6.77 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, *m*-Ph); 6.70 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, *p*-Ph); 7.01-7.11 (m, 4H, 3-C₆H₄, 4-C₆H₄); 7.23-7.31 (m, 2H, 2-C₆H₄); 7.37-7.46 (m, 8H, *o*-Ph); 8.36 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, 5-C₆H₄) ppm.

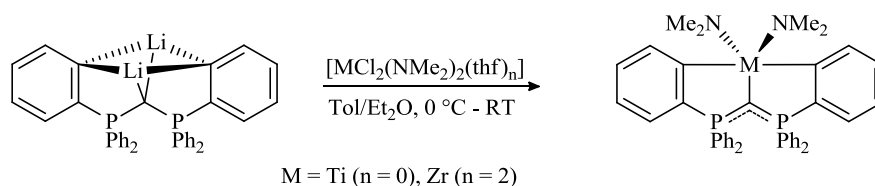
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₇D₈): δ = 3.6 (s, SiMe₃); 69.4 (s, Zr-CH₂); 126.8 (t, ³J_{CP} = 7.2 Hz, 3-C₆H₄); 128.0 (t, ³J_{CP} = 5.4 Hz, *m*-Ph); 130.5 (s, *p*-Ph); 132.5 (m, *i*-Ph); 132.7 (t, ²J_{CP} = 5.4 Hz, *o*-Ph); 138.4

(m, 5- C_6H_4); 147.1 (m, 1- C_6H_4); 197.8 (m, Zr- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für PCP detektiert werden. Die Signale für 2- C_6H_4 und 4- C_6H_4 werden von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_7D_8): $\delta = -3.5$ (s, 40%, L5); 33.1 (s, 60%) ppm.

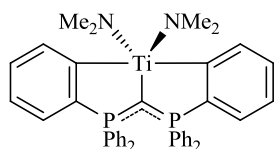
In den Spektren ist des Weiteren $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ sowie SiMe_4 detektierbar. Das Verhältnis von Ligand zu Produkt ändert sich nicht merklich bei weiterem Erhitzen, obwohl noch Ligand und Präkursor in Lösung vorhanden sind.

5.7.2 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{M}(\text{NMe}_2)_2]$ (M = Ti (53), Zr(54))



Allgemeine Arbeitsvorschrift: $[\text{MCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_n]$ (M = Ti (n = 0), Zr (n = 2)) wurde bei 0 °C in Et_2O vorgelegt und mit einer Suspension von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ in Toluol versetzt. Es wurde für 16 h bei RT gerührt und eine Suspension (gelb-braune Lösung, weißer Niederschlag) erhalten. Es wurde zentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt.

$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ (53)



43 mg $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (0.21 mmol, 1.05 eq) in 3 mL Et_2O ; 109 mg $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ (0.20 mmol, 1.00 eq) in 4 mL Toluol.

Ausbeute: 118 mg (0.18 mmol, 88%), brauner Feststoff.

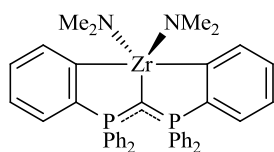
Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.42$ (s, 12H, Ti- NMe_2); 6.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, *m*-Ph); 6.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, *p*-Ph); 7.09-7.13 (m, 2H, 3- C_6H_4); 7.21-7.28 (m, 2H, 2- C_6H_4); 7.33-7.40 (m, 2H, 4- C_6H_4); 7.44-7.54 (m, 8H, *o*-Ph); 8.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.0$ (s, Ti- NMe_2); 125.0 (t, $^3J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, 3- C_6H_4); 127.9 (t, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, *m*-Ph); 130.1 (s, *p*-Ph); 132.7 (t, $^2J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, *o*-Ph); 134.1 (m, *i*-Ph); 138.0 (m, 5- C_6H_4); 199.7 (m, Ti- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für PCP und 1- C_6H_4 detektiert werden. Die Signale für 2- C_6H_4 und 4- C_6H_4 werden von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.8$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}_1$, 670.58 g/mol; ber. (gef.): C 73.43 (72.08), H 6.01 (5.91), N 4.18 (2.93).

[$\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Zr(NMe}_2\text{)}_2\text{] (54)$


79 mg $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$ (0.20 mmol, 1.05 eq) in 3 mL Et_2O ; 105 mg $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Li}_2]$ (0.19 mmol, 1.00 eq) in 4 mL Toluol.

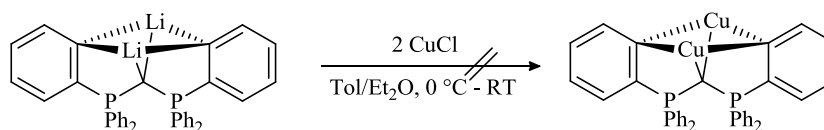
Ausbeute: 117 mg (0.16 mmol, 86%), gelb-brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 3.24 (s, 12H, Zr-NMe_2); 6.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8H, *m*-Ph); 6.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, *p*-Ph); 7.09-7.13 (m, 2H, 3- C_6H_4); 7.21-7.28 (m, 2H, 2- C_6H_4); 7.32-7.40 (m, 2H, 4- C_6H_4); 7.42-7.50 (m, 8H, *o*-Ph); 8.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 41.1 (s, Ti-NMe_2); 125.6 (t, $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, 3- C_6H_4); 127.9 (t, $^3J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, *m*-Ph); 130.1 (s, *p*-Ph); 132.8 (t, $^2J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, *o*-Ph); 134.1 (m, *i*-Ph); 138.5 (m, 5- C_6H_4); 196.4 (m, $\text{Zr-C}_6\text{H}_4$) ppm. Es konnte kein Signal für PCP und 1- C_6H_4 detektiert werden. Die Signale für 2- C_6H_4 und 4- C_6H_4 werden von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

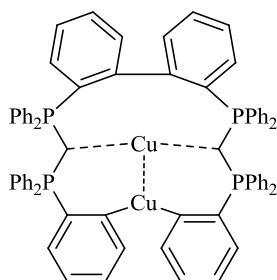
$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): δ = 29.6 (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{Zr}_1$, 713.94 g/mol; ber. (gef.): C 68.97 (68.56), H 5.65 (5.78), N 3.92 (3.04).

5.8 Darstellung eines Kupfer-Komplexes des Hexaphenylcarbodiphosphorans


41 mg CuCl (0.42 mmol, 2.1 eq) wurden bei 0 °C in 4 mL Et_2O vorgelegt und mit einer Suspension von 109 mg $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Li}_2]$ (0.20 mmol, 1.0 eq) in 4 mL Toluol versetzt. Es wurde für 2 h bei 0 °C gerührt und eine rot-braune Suspension erhalten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, $\text{Tol/Et}_2\text{O}$ 1:1): δ = 4.4 (s) ppm.

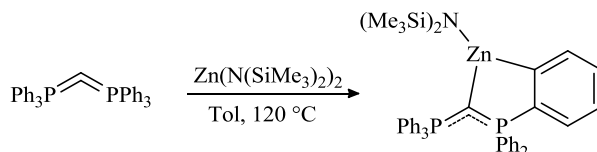


Es wurde über einen Spritzenfilter filtriert, das Filtrat auf $\frac{1}{2}$ des Volumens eingeeengt und bei RT wurden über Nacht Einkristalle des dimeren Cu-Komplexes **55** erhalten.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Probe nach der Messung der Kristalle ließ aufgrund der Vielzahl der Signale keine sinnvolle Zuordnung zu.

5.9 Darstellung von Zink-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

5.9.1 Darstellung von $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (56)



157 mg $\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (0.41 mmol, 1.0 eq) und 218 mg $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.41 mmol, 1.0 eq) wurden in 8 mL Toluol bei 120 °C für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel der gelben Lösung wurde im FV komplett entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknung im FV wurden 310 mg Produkt (0.41 mmol, quantitativ) als farbloses Pulver erhalten.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten.

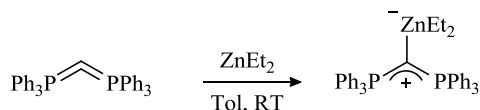
^1H -NMR (300.1 MHz, C_7D_8): δ = 0.29 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 6.72-6.82 (m, 4H, *m*- PPh_2); 6.85-6.90 (m, 2H, *p*- PPh_2); 6.92-7.03 (m, 10H, 3- C_6H_4 , *m*- PPh_3 , *p*- PPh_3); 7.19-7.26 (m, 1H, 2- C_6H_4); 7.26-7.32 (m, 1H, 4- C_6H_4); 7.33-7.42 (m, 4H, *o*- PPh_2); 7.53-7.63 (m, 6H, *o*- PPh_3); 8.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 1H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_7D_8): δ = 5.8 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 126.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz, 3- C_6H_4); 128.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.2 Hz, *m*- PPh_2); 128.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.7 Hz, *m*- PPh_3); 129.5 (s, 2/4- C_6H_4); 129.5 (s, 2/4- C_6H_4); 130.0 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p*- PPh_2); 130.9 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p*- PPh_3); 133.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.8 Hz, *o*- PPh_2); 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.1 Hz, *o*- PPh_3); 134.0 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 89.2 Hz, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.0 Hz, *i*- PPh_2); 135.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 76.8 Hz, *i*- PPh_3); 137.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 22.0 Hz, 5- C_6H_4); 143.7 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 116.9 Hz, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.4 Hz, 1- C_6H_4); 169.1 (dd, $^2J_{\text{CP}}$ = 38.2 Hz, $^4J_{\text{CP}}$ = 8.4 Hz, Zn- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für PCP detektiert werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_7D_8): δ = 14.2 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 39.3 Hz); 24.3 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 39.4 Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_1\text{P}_2\text{Si}_2\text{Zn}_1$, 761.35 g/mol; ber. (gef.): C 67.83 (67.42), H 6.22 (6.29), N 1.84 (1.86).

5.9.2 Darstellung von $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{ZnEt}_2]$ (57)



300 mg einer Lösung von ZnEt_2 in Toluol (0.11 g ZnEt_2 in 1 g Lösung, 0.27 mmol, 1.1 eq) wurden zu einer Suspension von 130 mg $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.24 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Toluol getropft und bei RT für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel der gelben Lösung wurde im FV komplett entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknung im FV wurden 150 mg Produkt (0.23 mmol, 95%) als farbloses Pulver erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.32 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 4H, Zn- CH_2CH_3); 1.60 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 6H, Zn- CH_2CH_3); 6.92-7.02 (m, 18H, *p*-Ph, *m*-Ph); 7.65-7.76 (m, 12H, *o*-Ph) ppm.

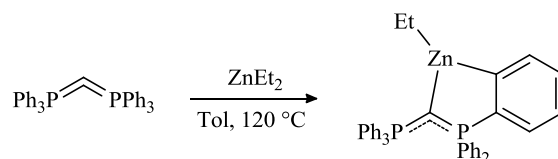
^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.9$ (s, ZnCH_2CH_3); 14.4 (s, ZnCH_2CH_3); 128.2 (t, $^3J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz, *m*-Ph); 130.3 (s, *p*-Ph); 133.0 (t, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, *o*-Ph); 135.3 (m, *i*-Ph) ppm. Es konnte kein Signal für PCP detektiert werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.7$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Zn}_1$, 660.09 g/mol; ber. (gef.): C 74.60 (72.20), H 6.11 (5.94).

Bei dem Versuch der Kristallisation aus Toluol wurde die salzartige Verbindung $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{H}][\text{Et}_2\text{ZnCl}]$ erhalten.

5.9.3 Darstellung von $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{ZnEt}]$ (58)



496 mg (0.5 mL) einer Lösung von ZnEt_2 in Toluol (0.11 g ZnEt_2 in 1 g Lösung, 0.44 mmol, 1.0 eq) wurden zu einer Suspension von 234 mg $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.44 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Toluol getropft und bei 120 °C für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel der gelben Lösung wurde im FV komplett entfernt. Nach Waschen mit Pentan und Trocknung im FV wurden 273 mg Produkt (0.43 mmol, 98%) als farbloses Pulver erhalten.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten.

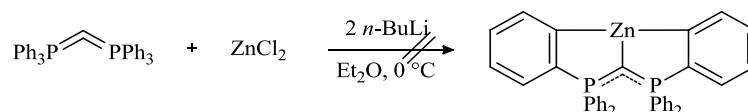
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.56$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, $\text{Zn-CH}_2\text{CH}_3$); 1.64 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 3H, $\text{Zn-CH}_2\text{CH}_3$); 6.76-6.84 (m, 4H, *m*- PPh_2); 6.84-6.92 (m, 11H, *p*- PPh_2 , *m*- PPh_3 , *p*- PPh_3); 7.09-7.13 (m, 1H, 3- C_6H_4); 7.36-7.44 (m, 6H, *o*- PPh_2 , 2- C_6H_4 , 4- C_6H_4); 7.48-7.57 (m, 6H, *o*- PPh_3); 8.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.6$ (s, ZnCH_2CH_3); 14.3 (s, ZnCH_2CH_3); 125.6 (s, 3- C_6H_4); 129.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, *p*- PPh_2); 130.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, *p*- PPh_3); 132.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, *o*- PPh_2); 133.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, *o*- PPh_3); 139.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 22.6$ Hz, 5- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für PCP, $\text{Zn-C}_6\text{H}_4$ und 1- C_6H_4 detektiert werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.9$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 44.8$ Hz); 27.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 43.7$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Zn}_1$, 630.02 g/mol; ber. (gef.): C 74.35 (72.40), H 5.44 (5.79).

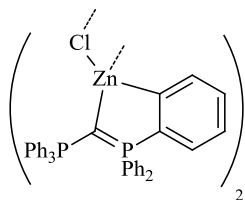
5.9.4 Versuch der Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Zn}]$



123 mg $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.23 mmol, 1.0 eq) und 37 mg ZnCl_2 (0.28 mmol, 1.2 eq) wurden in 10 mL Et_2O suspendiert und bei 0 °C mit 0.32 mL *n*-BuLi Lösung (1.56M in Hexan, 0.5 mmol, 2.2 eq) versetzt. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und

der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut entfernt und der braune Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

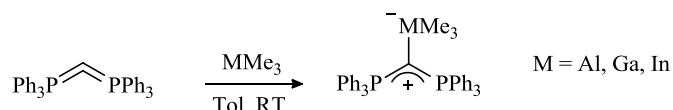
^{31}P -NMR (121.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 1:1): δ = 16.8 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 20.4 Hz); 18.2 (s); 19.0 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 20.5 Hz); 23.1 (s); 26.0 (s); 26.4 (s); 27.4 (s); 28.3 (s); 29.5 (s) ppm.



Einkristalle von $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2]$ (**59**) wurden aus einer gesättigten THF-Lösung bei -30°C erhalten.

5.10 Darstellung von Gruppe 13-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

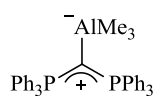
5.10.1 Darstellung von $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{MMe}_3]$ (M = Al (**60**), Ga (**61**), In (**62**))



Allgemeine Arbeitsvorschrift: Bei Raumtemperatur wurde eine Suspension von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ in Toluol mit einer Lösung von MMe_3 (M = Al, Ga, In) in Toluol versetzt. Es wurde eine farblose Lösung erhalten, aus der nach wenigen Minuten ein feiner weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen. Nach Trocknung des Niederschlags im FV wurde das Produkt erhalten.

Die Verbindungen zeigen eine sehr schlechte Löslichkeit (in DCM, Toluol). Lediglich in warmem THF sind die Produkte mäßig löslich.

$[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{AlMe}_3]$ (**60**)



124 mg $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (0.23 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Toluol; 208 mg einer AlMe_3 -Lösung (0.176 g AlMe_3 auf 1 g Lösung in Toluol, 0.25 mmol, 1.1 eq).

Ausbeute: 121 mg (0.20 mmol, 87%), weißes Pulver.

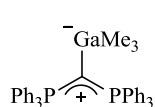
Einkristalle wurden aus einer gesättigten THF-Lösung bei -30°C erhalten.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF-d_8): δ = 21.7 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 436 w, 453 m, 469 m, 502 s, 515 m, 524 m, 574 m, 613 m, 677 s, 690 s, 710 m, 743 m, 809 m, 998 m, 1026 m, 1081 s, 1095 s, 1108 s, 1167 w, 1185 w, 1308 w, 1432 m, 1481 w, 2808 w, 2874 w, 2907 w, 2928 w cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{AlP}_2$, 608.67 g/mol; ber. (gef.): C 78.93 (78.13), H 6.46 (6.44).

Erhitzen der Probe auf 120°C in Toluol führte nicht zur gewünschten *ortho*-Metallierung unter Methaneliminierung. Es wurde eine Zersetzung des Komplexes unter Rückbildung von **42** beobachtet.

[{C(PPh₃)₂}GaMe₃] (61)


120 mg Ph₃P=C=PPh₃ (0.22 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Toluol; 28 mg GaMe₃ in 3 mL Toluol (0.25 mmol, 1.1 eq).

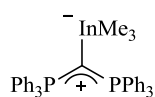
Ausbeute: 121 mg (0.19 mmol, 86%), weißes Pulver.

³¹P-NMR (101.3 MHz, THF-d₈): δ = 20.4 (s) ppm.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 447 m, 470 m, 502 s, 513 s, 525 m, 567 m, 673 s, 689 s, 709 s, 729 m, 742 m, 805 m, 998 m, 1026 m, 1095 s, 1115 s, 1184 w, 1308 w, 1432 m, 1481 w, 2920 w, 3043 w cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₄₀H₃₉GaP₂, 651.41 g/mol; ber. (gef.): C 73.75 (73.75), H 6.03 (6.08).

Erhitzen der Probe auf 120 °C in Toluol führte nicht zur gewünschten *ortho*-Metallierung unter Methaneliminierung. Es wurde eine Zersetzung des Komplexes unter Rückbildung von **42** beobachtet.

[{C(PPh₃)₂}InMe₃]^[62] (62)


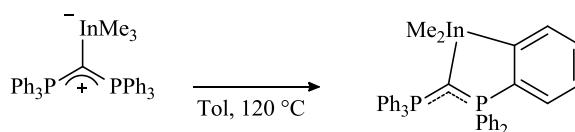
129 mg Ph₃P=C=PPh₃ (0.24 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Toluol; 42 mg InMe₃ in 3 mL Toluol (0.26 mmol, 1.1 eq).

Ausbeute: 137 mg (0.20 mmol, 83%), weißes Pulver.

³¹P-NMR (101.3 MHz, THF-d₈): δ = 20.4 (s) ppm.

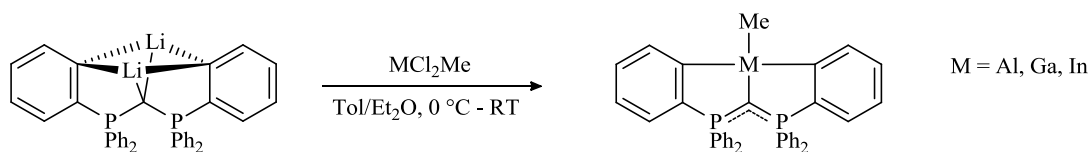
IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ = 449 s, 475 m, 502 s, 525 s, 562 m, 615 m, 627 m, 662 s, 690 s, 709 m, 742 m, 792 m, 997 m, 1026 w, 1096 s, 1126 s, 1184 w, 1308 w, 1432 m, 1480 w, 2825 w, 2893 w, 2939 w cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₄₀H₃₉InP₂, 696.50 g/mol; ber. (gef.): C 68.98 (68.77), H 5.64 (5.64).

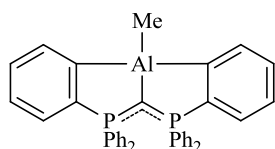
5.10.2 Darstellung von [{η²-C(P(C₆H₄)Ph₂)(PPh₃)}InMe₂] (63)


Erhitzen von [{C(PPh₃)₂}InMe₃] auf 120 °C für 16 h in Toluol führte vermutlich u. a. zur einfachen *ortho*-Metallierung unter Methaneliminierung.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₇D₈): δ = -3.8 (s, Ph₃P=C=PPh₃, 50%); 15.6 (d, ²J_{PP} = 34.6 Hz, 25%); 22.2 (d, ²J_{PP} = 35.4 Hz, 25%) ppm.

5.10.3 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{MMe}]$ (M = Al (64), Ga (65), In (66))

Allgemeine Arbeitsvorschrift: MCl_2Me (M = Al, Ga, In) wurde bei 0 °C in Et_2O vorgelegt und mit einer Suspension von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ in Toluol versetzt. Es wurde für 16 h bei RT gerührt und eine Suspension (gelb-orange-farbene Lösung, weißer Niederschlag) erhalten. Es wurde zentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und über einen Spritzenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt.

 $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{AlMe}]$ (64)

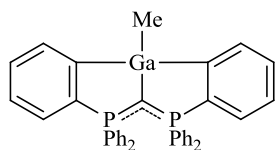
40 mg AlCl_2Me (0.36 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Et_2O ; 195 mg $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ (0.36 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Toluol.

Ausbeute: 68 mg (0.12 mmol, 33%), orange-farbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.11 (s, 3H, AlMe); 6.39 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 4H, *m*-Ph); 6.64-6.77 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph); 6.98-7.13 (m, 8H, *m*-Ph, 3- C_6H_4 , 2- C_6H_4 , von Lösungsmittelsignal überlagert); 7.29-7.38 (m, 4H, *p*-Ph, 4- C_6H_4); 8.15-8.23 (m, 4H, *o*-Ph), 8.35 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 126.1 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.4 Hz, 3- C_6H_4); 129.3 (m, *m*-Ph); 129.9 (s, *p*-Ph); 130.7 (s, *p*-Ph); 132.4 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.1 Hz, *o*-Ph); 133.1 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.0 Hz, *o*-Ph); 136.9 (m, 5- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für AlMe , PCP, *i*-Ph, Al- C_6H_4 und 1- C_6H_4 detektiert werden. Die Signale für 2- C_6H_4 , 4- C_6H_4 und *m*-Ph werden von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): δ = 20.2 (s) ppm.

 $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{GaMe}]$ (65)

52 mg GaCl_2Me (0.33 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Et_2O ; 182 mg $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$ (0.33 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Toluol.

Ausbeute: 60 mg (0.10 mmol, 30%), orange-farbener Feststoff.

Einkristalle wurden aus einer Benzol-Lösung im NMR-Rohr bei RT erhalten.

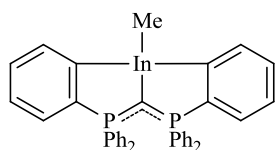
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.43 (s, 3H, GaMe); 6.40 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 4H, *m*-Ph); 6.66-6.78 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph); 6.98-7.13 (m, 8H, *m*-Ph, 3- C_6H_4 , 2- C_6H_4 , von Lösungsmittelsignal überlagert); 7.27-7.43 (m, 4H, *p*-Ph, 4- C_6H_4); 8.17-8.25 (m, 4H, *o*-Ph), 8.29 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = -6.2 (s, GaMe); 125.7 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.0 Hz, 3- C_6H_4); 129.5 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.0 Hz, *m*-Ph); 129.9 (s, *p*-Ph); 130.6 (s, *p*-Ph); 132.3 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.2 Hz, *o*-Ph); 133.1 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.0 Hz, *o*-Ph); 136.0 (m, 5- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für PCP, *i*-Ph, Ga- C_6H_4 und 1- C_6H_4 detektiert werden. Die Signale für 2- C_6H_4 , 4- C_6H_4 und *m*-Ph werden von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): δ = 20.8 (s) ppm.

Elementaranalyse: C₃₈H₃₁GaP₂, 619.32 g/mol; ber. (gef.): C 73.69 (68.87), H 5.05 (5.51).

[{ η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂}InMe] (66)



63 mg InCl₂Me (0.32 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Et₂O; 173 mg [{ η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂}Li₂] (0.32 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Toluol.

Ausbeute: 62 mg (0.09 mmol, 29%), orange-farbener Feststoff.

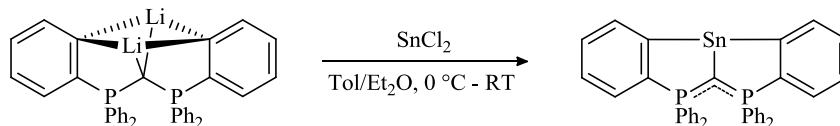
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.38 (s, 3H, InMe); 6.42 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, *m*-Ph); 6.67-6.82 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph); 6.98-7.13 (m, 8H, *m*-Ph, 3-C₆H₄, 2-C₆H₄, von Lösungsmittelsignal überlagert); 7.24-7.31 (m, 2H, *p*-Ph/4-C₆H₄); 7.35-7.42 (m, 2H, *p*-Ph/4-C₆H₄); 8.14-8.23 (m, 6H, *o*-Ph, 5-C₆H₄) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 125.4 (t, ³J_{CP} = 6.3 Hz, 3-C₆H₄); 129.7 (s, *p*-Ph); 130.4 (s, *p*-Ph); 130.7 (t, ³J_{CP} = 9.4 Hz, *m*-Ph); 132.3 (t, ²J_{CP} = 5.0 Hz, *o*-Ph); 133.1 (t, ²J_{CP} = 5.0 Hz, *o*-Ph); 138.6 (m, 5-C₆H₄) ppm. Es konnte kein Signal für InMe, PCP, *i*-Ph, In-C₆H₄ und 1-C₆H₄ detektiert werden. Die Signale für 2-C₆H₄, 4-C₆H₄ und *m*-Ph werden von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆): δ = 20.0 (s) ppm.

5.11 Darstellung von Zinn-Komplexen des Hexaphenylcarbodiphosphorans

5.11.1 Darstellung von [{ η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂}Sn] (67)



40 mg SnCl₂ (0.21 mmol, 1.05 eq) wurden bei 0 °C in 4 mL Et₂O vorgelegt und mit einer Suspension von 110 mg [{ η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂}Li₂] (0.20 mmol, 1.00 eq) in 4 mL Toluol versetzt. Es wurde für 3 h bei RT gerührt und eine Suspension (gelbe Lösung, weißer Niederschlag) erhalten. Es wurde über Celite[®] filtriert und mit Toluol gespült. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt. Es wurden 98 mg (0.15 mmol, 75%) eines gelben Feststoffs erhalten.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei -30 °C erhalten.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.42 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, *m*-Ph); 6.64-6.79 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph); 7.02-7.13 (m, 8H, *m*-Ph, 3-C₆H₄, 2-C₆H₄, von Lösungsmittelsignal überlagert); 7.18-7.25 (m, 2H, *p*-Ph/4-C₆H₄); 7.33-7.40 (m, 2H, *p*-Ph/4-C₆H₄); 8.21-8.32 (m, 6H, *o*-Ph, 5-C₆H₄) ppm.

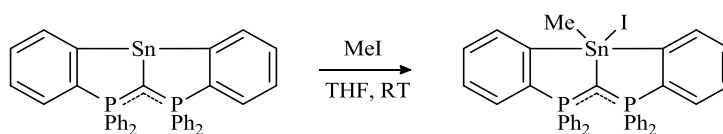
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 124.8 (m, 3-C₆H₄); 129.0 (s, *p*-Ph); 130.0 (s, *p*-Ph); 130.5 (m, *m*-Ph); 132.5 (t, ²J_{CP} = 5.3 Hz, *o*-Ph); 133.2 (t, ²J_{CP} = 5.1 Hz, *o*-Ph); 136.5 (m, 5-C₆H₄) ppm. Es konnte kein Signal für PCP, *i*-Ph, Sn-C₆H₄ und 1-C₆H₄ detektiert werden. Die Signale für 2-C₆H₄, 4-C₆H₄ und *m*-Ph werden von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆): δ = 25.8 (s) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (149.1 MHz, C₆D₆): δ = 136.9 (s) ppm.

Elementaranalyse: C₃₇H₂₈P₂Sn₁, 653.28 g/mol; ber. (gef.): C 68.03 (67.33), H 4.32 (4.56).

5.11.2 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{SnI}(\text{Me})]$ (68)



35 mg $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Sn}]$ (55 μmol , 1.00 eq) wurden in 5 mL THF bei RT vorgelegt. Die gelbe Lösung wurde mit 4 μL MeI (64 μmol , 1.16 eq) versetzt und 16 h gerührt. Es wurde eine Suspension erhalten (farblose Lösung, weißer Niederschlag). Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im FV, Waschen mit Pentan und erneuter Trocknung im FV wurden 39 mg Produkt (50 μmol , 90%) als farbloses Pulver erhalten.

Einkristalle wurden aus einer gesättigten THF-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 3:1): δ = 1.03 (s mit Satelliten, $^2J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 65.7\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 68.2\text{ Hz}$, 3H, Sn-CH_3); 6.49-6.67 (m, 8H, *m*-Ph, *o*-Ph); 6.77-6.89 (m, 2H, *p*-Ph); 7.02-7.13 (m, 10H, *m*-Ph, *p*-Ph, 3- C_6H_4 , 2- C_6H_4 , von Lösungsmittelsignal überlagert); 7.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, 2H, 4- C_6H_4); 7.57-7.70 (m, 4H, *o*-Ph); 9.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}^{117/119}\text{Sn}} = 64.0\text{ Hz}$, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

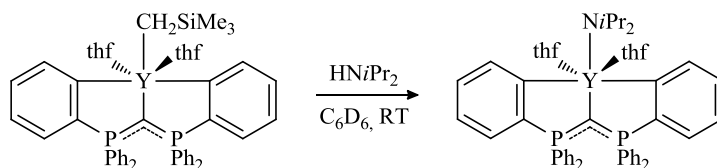
^{13}C -NMR (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 3:1): δ = 11.4 (s, SnMe); 129.3 (s, *p*-Ph); 130.5 (s, *p*-Ph); 130.9 (m, 4- C_6H_4); 131.4 (m, *m*-Ph); 132.6 (m, *o*-Ph); 132.9 (m, *o*-Ph); 140.2 (m, 5- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für PCP, *i*-Ph, $\text{Sn-C}_6\text{H}_4$ und 1- C_6H_4 detektiert werden. Die Signale für 2- C_6H_4 , 3- C_6H_4 und *m*-Ph liegen unter dem Lösungsmittelpeak.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 3:1): δ = 16.4 (s mit Satelliten, $^2J_{\text{PSn}} = 183.1\text{ Hz}$) ppm.

^{119}Sn -NMR (149.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 3:1): δ = -32.0 (t, $^2J_{\text{SnP}} = 186.2\text{ Hz}$) ppm.

5.12 Reaktivitätsuntersuchungen an $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$

5.12.1 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{NiPr}_2)(\text{thf})_2]$ (69)



Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. 25 mg $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (29 μmol , 1.00 eq) wurden in einem NMR-Rohr in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. In einem NMR-Abfüllstück wurden im Ar-Gegenstrom 4.3 μL HNiPr_2 (30 μmol , 1.05 eq) zugegeben, die Reaktanden durch Schütteln vermischt und NMR-spektroskopisch untersucht.

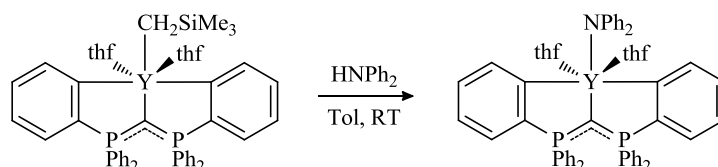
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.00 (s, 12H, SiMe_4); 1.32 (m, 8H, THF); 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3\text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.59 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.1\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.70 (m, 8H, THF); 6.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, 8H, *m*-Ph); 6.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$, 4H, *p*-Ph); 7.02-7.08 (m, 2H, 3- C_6H_4); 7.28-7.40 (m, 4H, 2- C_6H_4 , 4- C_6H_4); 7.48-7.59 (m, 8H, *o*-Ph); 8.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 0.0 (s, SiMe_4); 25.5 (s, THF); 27.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 48.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 69.0 (s, THF); 124.2 (t, $^3J_{\text{CP}} = 7.7\text{ Hz}$, 3- C_6H_4); 127.4 (s, 4- C_6H_4); 129.4 (s, *p*-Ph); 129.7

(dt, $^2J_{CP} = 13.1$ Hz, $^3J_{CY} = 2.3$ Hz, 2- C_6H_4); 133.0 (t, $^2J_{CP} = 4.6$ Hz, *o*-Ph); 136.3 (m, *i*-Ph); 138.8 (m, 5- C_6H_4); 149.1 (m, 1- C_6H_4); 198.5 (m, Y- C_6H_4) ppm. Es konnte kein Signal für PCP detektiert werden. Das Signal für *m*-Ph wird von dem Lösungsmittelpeak überlagert.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.0$ (d, $^2J_{PY} = 5.5$ Hz) ppm.

5.12.2 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(NPh}_2\text{)(thf)}_2\text{]} \text{ (70)}$

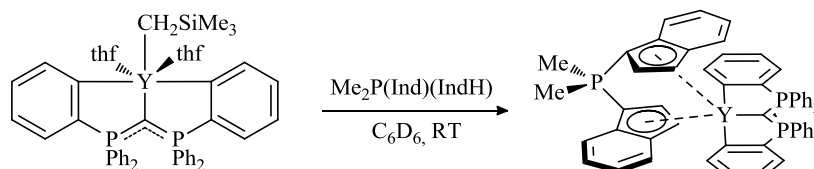


92 mg $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(thf)}_2\text{]} \text{ (0.11 mmol, 1.00 eq)}$ und 19 mg Ph_2NH (0.11 mmol, 1.05 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Es wurde eine gelbe Lösung erhalten.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.4$ (d, $^2J_{PY} = 5.8$ Hz) ppm.

Die Lösung wurde im Feinvakuum eingengt. Dabei wurden Einkristalle erhalten. Nach der XRD-Messung wurde der ausgefallene Feststoff separiert und NMR-spektroskopisch untersucht, es wurden jedoch zahlreiche Spezies detektiert.

5.12.3 Darstellung von $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y}\{\text{Me}_2\text{P(Ind)}_2\}\text{]} \text{ (71)}$



Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in einem NMR-Rohr 10 mg $\text{Me}_2\text{P(Ind)(IndH)}$ (34 μmol , 1.0 eq) und 28 mg $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(thf)}_2\text{]} \text{ (34 } \mu\text{mol, 1.0 eq)}$ eingewogen und in 0.6 mL THF- d_8 gelöst. Die Reaktanden wurden durch Schütteln vermischt und NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine grüne Lösung erhalten, die sich nach 1 d rosa färbte.

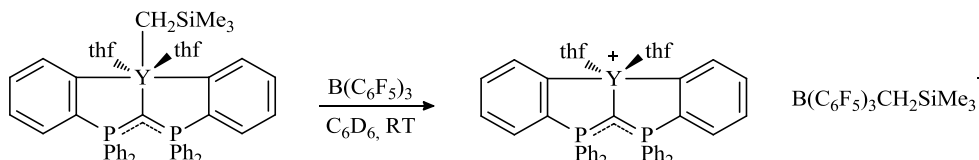
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): $\delta = 2.01$ (d, $^2J_{HP} = 13.0$ Hz, 6H, PMe_2); 6.35-6.40 (m, 2H, Ind); 6.62-6.68 (m, 2H, Ind); 6.68-6.74 (m, 2H, Ind); 6.85-6.91 (m, 2H, Ind); 6.92-7.19 (m, 16H, C_6H_4 , Ph); 7.23-7.36 (m, 10H, C_6H_4 , Ph); 7.40-7.45 (m, 2H, Ind); 7.49-7.54 (m, 2H, Ind); 8.31 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 4:2): $\delta = 14.6$ (d, $^1J_{CP} = 61.7$ Hz, PMe_2); 80.3 (d, $^1J_{CP} = 116.7$ Hz, 1-Ind); 101.6 (d, $J_{CP} = 13.6$ Hz, CH-Ind); 115.5 (s, CH-Ind); 116.1 (s, CH-Ind); 117.3 (s, CH-Ind); 120.2 (d, $J_{CP} = 0.8$ Hz, CH-Ind); 124.7 (t, $^3J_{CP} = 7.6$ Hz, 3- C_6H_4); 124.7 (d, $J_{CP} = 15.5$ Hz, CH-Ind); 129.1 (m, 2- C_6H_4); 130.0 (s, *p*-Ph); 132.9 (t, $^2J_{CP} = 4.4$ Hz, *o*-Ph); 133.8 (d, $J_{CP} = 13.9$ Hz, C_q -Ind); 136.4 (m, *i*-Ph); 136.4 (d, $J_{CP} = 13.5$ Hz, C_q -Ind); 139.0 (m, 5- C_6H_4); 148.4 (m, 1- C_6H_4) ppm. Es

konnten keine Signale für PCP und Y-C₆H₄ detektiert werden. Die Signale für *m*-Ph und 4-C₆H₄ werden von dem Lösungsmittelpick überlagert.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 4:2): δ = -9.9 (s, 1P); 22.7 (d, ²J_{PY} = 5.7 Hz, 2P) ppm.

5.12.4 Darstellung von [$\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(thf)}_2\}\text{[B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3\text{(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)]}$] (72)



Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. 25 mg [$\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(thf)}_2\text{]}$ (29 µmol, 1.00 eq) und 16 mg B(C₆F₅)₃ (31 µmol, 1.05 eq) wurden in einem NMR-Rohr in 0.6 mL C₆D₆ gelöst und durch Schütteln vermischt, woraufhin zwei Phasen beobachtet wurden. Die obere Phase wurde dekantiert und verworfen und die untere, ölige Phase kurz im FV getrocknet, in C₆D₅Br aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (500.2 MHz, C₆D₅Br): δ = 0.16 (s, 9H, SiMe₃); 1.28 (s, 2H, B-CH₂); 7.81 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, 5-C₆H₄) ppm. Die Signale im aromatischen Bereich (7.05-7.53 ppm) konnten aufgrund von Signalüberlagerungen nicht zugeordnet werden. Eine Integration ist bedingt durch die NMR-Lösungsmittelsignale in diesem Bereich nicht sinnvoll.

¹³C-NMR: Aufgrund der Bildung von Zerfallsprodukten und verbreiterten Signalen im ¹H-NMR-Spektrum wurde von der Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums abgesehen.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₅Br): δ = -14.3 (s) ppm.

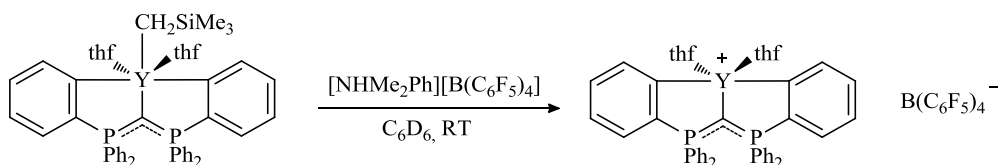
¹⁹F-NMR (470.7 MHz, C₆D₅Br): δ = -166.3 (t, ³J_{FF} = 20.3 Hz, 6F, *m*-C₆F₅); -163.7 (t, ³J_{FF} = 21.1 Hz, 3F, *p*-C₆F₅); -130.3 (d, ³J_{FF} = 22.2 Hz, 6F, *o*-C₆F₅) ppm.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₅Br): δ = 20.7 (s, 9%, [$\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(thf)}_2\text{}]$); 21.4 (s, 91%) ppm. Zu geringem Anteil weitere Spezies detektierbar (δ = 12.9, 16.1, 17.5, 22.4 ppm).

HR-ESI-MS: m/z = 599.0490; ber. für [B(C₆F₅)₃(CH₂SiMe₃)]⁻: 599.0493.

Aufgrund der enormen Reaktivität der kationischen Spezies wurden bei Versuchen im größeren Maßstab deutlich schlechtere NMR-spektroskopische Daten erhalten.

5.12.5 Darstellung von [$\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(thf)}_2\}\text{[B(C}_6\text{F}_5\text{)}_4\text{]}$] (73)



Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. 25 mg [$\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(thf)}_2\text{]}$ (29 µmol, 1.00 eq) und 25 mg [NHMe₂Ph][B(C₆F₅)₄] (31 µmol, 1.05 eq) wurden in einem NMR-Rohr in 0.6 mL C₆D₆ gelöst und durch Schütteln vermischt, woraufhin zwei Phasen beobachtet wurden. Die

obere Phase wurde dekantiert und verworfen und die untere, ölige Phase kurz im FV getrocknet, in C_6D_5Br aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

1H -NMR (500.2 MHz, C_6D_5Br): $\delta = 0.00$ (s, $SiMe_4$), 2.64 (s, Anilin- Me_2), 7.65 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 5- C_6H_4) ppm. Die Signale im aromatischen Bereich (6.90-7.33 ppm) konnten aufgrund von Signalüberlagerungen nicht zugeordnet werden. Eine Integration ist bedingt durch die NMR-Lösungsmittelsignale in diesem Bereich nicht sinnvoll. Bei den angegebenen Signalen wurde auf die Angabe der Integrale verzichtet, da $SiMe_4$ und Anilin zum Teil im Vakuum entfernt wurden.

^{13}C -NMR: Aufgrund geringer Signalintensitäten und Überlagerungen mit dem NMR-Lösungsmittel wurde keine Zuordnung der Signale durchgeführt.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_5Br): $\delta = -16.1$ (s) ppm.

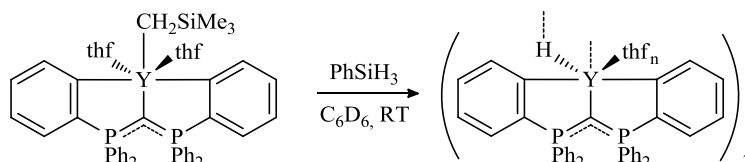
^{19}F -NMR (470.7 MHz, C_6D_5Br): $\delta = -165.7$ (m, 8F, $m-C_6F_5$); -161.8 (t, $^3J_{FF} = 20.9$ Hz, 4F, $p-C_6F_5$); -131.4 (br s, 8F, $o-C_6F_5$) ppm.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, C_6D_5Br): $\delta = 20.6$ (s, 12%, [$\{\eta^3-C(P(C_6H_4)Ph_2)_2\}Y(CH_2SiMe_3)(thf)_2$]); 21.3 (d, $^2J_{PY} = 5.4$ Hz, 88%) ppm. Zu geringem Anteil weitere Spezies detektierbar ($\delta = 12.9, 15.3, 16.1, 17.4, 20.2$ ppm).

HR-ESI-MS: $m/z = 678.9781$; ber. für $[B(C_6F_5)_4]^-$: 678.9783.

Aufgrund der enormen Reaktivität der kationischen Spezies wurden bei Versuchen im größeren Maßstab deutlich schlechtere NMR-spektroskopische Daten erhalten.

5.12.6 Darstellung von [$\{\eta^3-C(P(C_6H_4)Ph_2)_2\}YH(thf)_2$] (74)



Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. 26 mg [$\{\eta^3-C(P(C_6H_4)Ph_2)_2\}Y(CH_2SiMe_3)(thf)_2$] (30 μ mol, 1.00 eq) wurden in einem NMR-Rohr in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. In einem NMR-Abfüllstück wurden im Ar-Gegenstrom 3.9 μ L $PhSiH_3$ (32 μ mol, 1.05 eq) zugegeben, die Reaktanden durch Schütteln vermischt und NMR-spektroskopisch untersucht.

1H -NMR (400.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.08$ (t, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz, 2H, CH_2); 0.03 (s, 9H, $SiMe_3$); 1.27 (s, 8H, THF); 3.73 (s, 8H, THF); 4.58 (t, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz, 2H, SiH_2); 6.86-6.94 (m, 6H, $H_{aromat.}$); 7.06-7.12 (m, 2H, $H_{aromat.}$); 7.15-7.18 (m, 2H, $H_{aromat.}$); 7.36-7.42 (m, 2H, $H_{aromat.}$); 7.49-7.53 (m, 2H, $H_{aromat.}$); 7.61-7.77 (m, 4H, $o-Ph$); 8.72 (t, $^1J_{HY} = 24.6$ Hz, 0.5 H, Y-H); 8.74 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 1H, 5- C_6H_4) ppm.

^{13}C -NMR: Aufgrund der Vielzahl der Signale im aromatischen Bereich und während der Messung eintretender Zersetzung nicht auswertbar.

^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.6$ (s) ppm.

Nach den 2D-NMR-spektroskopischen Messungen war Feststoff ausgefallen und es wurde erneut ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen, dass zahlreiche neue Spezies zeigte. Ein *Upscaling* in den Labormaßstab gelang nicht.

6 Literatur

- ¹ S. Böttger, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- ² O.I. Kolodiazhnyi, *Phosphorous Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- ³ O.I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1855-1929.
- ⁴ W. Petz, G. Frenking, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 30, 49-92.
- ⁵ a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3042-3043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2984-2985; b) G. Frenking, B. Neumüller, W. Petz, R. Tonner, F. Öxler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3044-3045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2986-2987.
- ⁶ F. Ramirez, N.B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3539-3540.
- ⁷ W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391-402.
- ⁸ R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8206-8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8038-8042.
- ⁹ R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1474-1481.
- ¹⁰ K. Kubo, N.D. Jones, M.J. Ferguson, R. McDonald, R.G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5314-5315.
- ¹¹ D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-91.
- ¹² J.I. Zink, W.C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7510-7512.
- ¹³ A.T. Vincent, P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 617-622.
- ¹⁴ P.J. Wheatley, *Acta Cryst.* **1954**, 7, 68-72.
- ¹⁵ J.J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1913-1917.
- ¹⁶ J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350-365.
- ¹⁷ G.E. Hardy, J.I. Zink, W.C. Kaska, J.C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8001-8002.
- ¹⁸ F. Ramirez, L.F. Pilot, N.B. Desai, C.P. Smith, B. Hansen, N.J. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6273-6276.
- ¹⁹ O. Gasser, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6281-6282.
- ²⁰ H. Schmidbaur, O. Gasser, M.S. Hussain, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3501-3507.
- ²¹ R. Appel, G. Erbedding, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 2689-2692.
- ²² R. Appel, F. Knoll, H. Schöler, H.D. Wihler, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 769-770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 702-703.

- ²³ R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2275-2284.
- ²⁴ R. Appel, H.D. Wihler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2054-2055.
- ²⁵ H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 510-516.
- ²⁶ H. Schmidbaur, R. Herr, C.E. Zybille, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3374-3380.
- ²⁷ H. Schmidbaur, Th. Pollok, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1911-1912.
- ²⁸ H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrle, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557-558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 555-556.
- ²⁹ H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3063-3069.
- ³⁰ H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrle, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1428-1441.
- ³¹ H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrle, F.H. Köhler, Y.-H. Tsay, C. Krüger, J. Abart, F.E. Wagner, *Organometallics* **1982**, *1*, 1266-1270.
- ³² L.R. Falvello, M.E. Margalejo, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, *Inorg. Chim. Act.* **2002**, *347*, 75-85.
- ³³ K. Issleib, R. Lindner, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *713*, 12-29.
- ³⁴ H.J. Bestmann, H. Oechsner, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 861-865.
- ³⁵ W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4507-4517.
- ³⁶ W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1263-1274.
- ³⁷ a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907-927; b) W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1-58.
- ³⁸ K. Endrich, P. Albuquerque, R.P. Korswagen, M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1293-1306.
- ³⁹ A.D. Bruce, A.S. Gamble, T.L. Tonker, J.L. Templeton, *Organometallics* **1987**, *6*, 1350-1352.
- ⁴⁰ R. Tonner, G. Frenking, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 3273-3289.
- ⁴¹ W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2847-2854.
- ⁴² a) J. Sundermeyer, K. Weber, *Organometallics* **1994**, *13*, 2560-2562; b) R. Pikl, K. Weber, J. Sundermeyer, W.A. Herrmann, W. Kiefer, *Vibr. Spec.* **1997**, *14*, 299-302.
- ⁴³ R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2008**, 1584-1586.
- ⁴⁴ R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901-3905.

- ⁴⁵ W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, *18*, 619-626.
- ⁴⁶ J.C. Baldwin, W.C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 686-691.
- ⁴⁷ H. Schmidbaur, C.E. Zybilla, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 753-755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 723-724.
- ⁴⁸ C. Zybilla, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2489-2494.
- ⁴⁹ W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4094-4099.
- ⁵⁰ J. Vicente, A.R. Singhal, P.G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887-5900.
- ⁵¹ W. Petz, B. Neumüller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4889-4895.
- ⁵² W. Petz, B. Neumüller, S. Klein, G. Frenking, *Organometallics* **2011**, *30*, 3330-3339.
- ⁵³ H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger, J.C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3517-3527.
- ⁵⁴ H. Schmidbaur, O. Gasser, T.E. Fraser, E.A.V. Ebsworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 334-335.
- ⁵⁵ H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 542-543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 502-503.
- ⁵⁶ K. Aparna, M. Ferguson, R.G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726-727.
- ⁵⁷ T. Cantat, F. Jaroschik, F. Nief, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2005**, 5178-5180.
- ⁵⁸ C. Reitsamer, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, E.P. Ellmerer, P. Peringer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4220-4223.
- ⁵⁹ M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140-3142.
- ⁶⁰ W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1702-1710.
- ⁶¹ A. El-Hellani, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11493-11502.
- ⁶² W. Petz, C. Kutschera, S. Tschan, F. Weller, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1235-1244.
- ⁶³ S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5755-5758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5644-5647.
- ⁶⁴ a) H. Schmidbaur, C.E. Zybilla, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 321-322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 310-311; b) H. Schmidbaur, C.E. Zybilla, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 156-157.

- ⁶⁵ a) H. Schmidbaur, C. Zybill, D. Neugebauer, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1293-1300; b) W. Petz, S. Heimann, F. Öxler, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 365-367.
- ⁶⁶ M.A. Celik, G. Frenking, B. Neumüller, W. Petz, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1024-1032.
- ⁶⁷ a) N. Takagi, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1772-1780; b) T.A.N. Nguyen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2013**, *111*, 2640-2646.
- ⁶⁸ M.A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676-5692.
- ⁶⁹ R. Corberán, S. Marrot, N. Dellus, N. Merceron-Saffon, T. Kato, E. Peris, A. Baceiredo, *Organometallics* **2009**, *28*, 326-330.
- ⁷⁰ A. El-Hellani, C. Bour, V. Gandon, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1865-1870.
- ⁷¹ H. Gilman, R.V. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1415-1416.
- ⁷² a) H. Gilman, R.L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109-112; b) G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Chem. Ber.* **1938**, *71*, 1903-1912.
- ⁷³ J.D. Roberts, D.Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1658-1660.
- ⁷⁴ H. Gilman, J.W. Morton, *Org. React. (N.Y.)* **1954**, *8*, 258.
- ⁷⁵ C.R. Hauser, W.H. Puterbaugh, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 853-856.
- ⁷⁶ W. Bauer, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191-7198.
- ⁷⁷ V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933.
- ⁷⁸ P. Beak, A.I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356-363.
- ⁷⁹ N.J.R. van Eikema Hommes, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 768-771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 755-758.
- ⁸⁰ F. Mohr, S.H. Privér, S.K. Bhargava, M.A. Bennett, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1851-1888.
- ⁸¹ C.J. Moulton, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, *11*, 1020-1024.
- ⁸² Beispiele: a) G. van Koten, K. Timmer, J.G. Noltes, A.L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 250-252; b) G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, J.G. Noltes, A.L. Spek, J.C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233-245.
- ⁸³ Beispiel: C.S. Creaser, W.C. Kaska, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, L325-L326.
- ⁸⁴ Beispiel: C.M. Craig, D. Sun, B. Lewandowski, K.K. Kumashiro, W.P. Niemczura, D. Morales-Morales, Z. Wang, *Proceedings of the 2001 U.S. DOE Hydrogen Program Review* **2001**, 500-508.
- ⁸⁵ Beispiel: J. Vicente, A. Arcas, M.-A. Blasco, J. Lozano, M.C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1998**, *17*, 5374-5383.
- ⁸⁶ Beispiel: J. Errington, W.S. McDonald, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *11*, 3212-2314.

- ⁸⁷ M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866-3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- ⁸⁸ Beispiele: a) S. Seccorco, G. Chelucci, M.A. Cinellu, A. Zucca, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, C15-C16; b) E. Poverenov, M. Gandelman, L.J.W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **2005**, *24*, 1082-1090; c) M. Bröring, C. Kleeberg, S. Köhler, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6404-6412.
- ⁸⁹ S. Gründemann, M. Albrecht, J.A. Loch, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, *20*, 5485-5488.
- ⁹⁰ a) M.W. Haenel, D. Jakubik, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 333-336; b) M.W. Haenel, S.Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk, C. Krüger, *Synlett* **1998**, 301-303.
- ⁹¹ W. Petz, B. Neumüller, *Polyhedron* **2011**, *30*, 1779-1784.
- ⁹² D. Morales-Morales, *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 338-346.
- ⁹³ K.J. Szabó, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 203-242.
- ⁹⁴ M. Albrecht, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *Nature* **2000**, *406*, 970-974.
- ⁹⁵ M. Gagliardo, F. Rizzo, M. Lutz, A.L. Spek, G.P.M. van Klink, A.E. Merbach, L. De Cola, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2853-2861.
- ⁹⁶ C.A. Kruithof, M.A. Casado, G. Guillena, M.R. Egmond, A. van der Kerk-van Hoof, A.J.R. Heck, R.J.M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6869-6877.
- ⁹⁷ a) D. Morales-Morales, C.M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier Science, Amsterdam, **2007**; b) G. van Koten, D. Milstein, *Topics in Organometallic Chemistry - Organometallic Pincer Chemistry*, Vol. 40, Springer, Berlin, **2013**.
- ⁹⁸ V.H. Gessner, J. Becker, K.-S. Feichtner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1841-1859.
- ⁹⁹ C.M. Che, C.M. Ho, J.S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2145-2166.
- ¹⁰⁰ W.A. Nugent, J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- ¹⁰¹ N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327-3329.
- ¹⁰² W.A. Hermann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 118-131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 117-130.
- ¹⁰³ J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- ¹⁰⁴ a) H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1829-1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1733-1734; b) A.J. Arduengo, III, M. Tamm, S.J. McLain, J.C. Calabrese, F. Davidson, W.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7927-7928.
- ¹⁰⁵ G.R. Giesbrecht, J.C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387-2393.

- ¹⁰⁶ A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, De Gruyter, Berlin, **1995**.
- ¹⁰⁷ L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, M.F. Lappert, *New J. Chem.* **2003**, 27, 121-127.
- ¹⁰⁸ D.L. Clark, J.C. Gordon, P.J. Hay, R.L. Martin, R. Poli, *Organometallics* **2002**, 21, 5000-5006.
- ¹⁰⁹ H. Schumann, J. Muller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169, C1-C4.
- ¹¹⁰ T. Cantat, N. Mézailles, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957-1972.
- ¹¹¹ T. Cantat, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6542-6545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6382-6385.
- ¹¹² S.T. Liddle, D.P. Mills, A.J. Woos, *Organometallic Chemistry: Volume 36* **2010**, 36, 29-55.
- ¹¹³ O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5074-5076.
- ¹¹⁴ D.J. Mindiola, J. Scott, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 15-17.
- ¹¹⁵ D.P. Mills, A.J. Woos, J. McMaster, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Organometallics* **2009**, 28, 6771-6776.
- ¹¹⁶ A.J. Woos, O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Organometallics* **2010**, 29, 2315-2321.
- ¹¹⁷ A.J. Woos, D.P. Mills, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 500-510.
- ¹¹⁸ A. Buchard, A. Auffrant, L. Ricard, X.F. Le Goff, R.H. Platel, C.K. Williams, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 10219-10222.
- ¹¹⁹ M. Fustier, X.F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13108-13110.
- ¹²⁰ T. Cantat, F. Jaroschik, L. Ricard, P. Le Floch, F. Nief, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, 25, 1329-1332.
- ¹²¹ R.G. Cavell, R.P.K. Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805-5806.
- ¹²² Theoretische Berechnungen: Y. Smurnyy, C. Bibal, M. Pink, K.G. Caulton, *Organometallics* **2005**, 24, 3849-3855.
- ¹²³ V.H. Gessner, F. Meier, D. Uhrich, M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16729-16739.
- ¹²⁴ G. Lin, N.D. Jones, R.A. Gossage, R. McDonald, R.G. Cavell, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4188-4191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4054-4057.
- ¹²⁵ z. B. a) L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14676-14684; b) L. Orzechowski, S. Harder, *Organometallics* **2007**, 26, 2144-2148.
- ¹²⁶ L. Orzechowski, S. Harder, *Organometallics* **2007**, 26, 5501-5506.
- ¹²⁷ W.-P. Leung, Y.-C. Chan, T.C.W. Mak, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10517-10518.

- ¹²⁸ C.P. Sindlinger, A. Stasch, L. Wesemann, *Organometallics* **2014**, *33*, 322-328.
- ¹²⁹ a) T. Cantat, T. Arliguie, A. Noël, P. Thuéry, M. Ephritikhine, P. Le Floch, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963-972; b) J.C. Tourneux, J.C. Berthet, P. Thuéry, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2494-2496; c) J.C. Tourneux, J.C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2011**, *30*, 2957-2971; d) O.J. Cooper, D.P. Mills, J. McMaster, F. Tuna, E.J.L. McInnes, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7071-7038.
- ¹³⁰ W. Ren, X. Deng, G. Zi, D.-C. Fang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9662-9664.
- ¹³¹ a) M. Rastätter, A. Zulys, P.W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 874-876; b) M.T. Gamer, P.W. Roesky, I. Palard, M. Le Hellaye, S.M. Guillaume, *Organometallics* **2007**, *26*, 651-657.
- ¹³² A. Buchard, R.H. Platel, A. Auffrant, X.F. Le Goff, P. Le Floch, C.K. Williams, *Organometallics* **2010**, *29*, 2892-2900.
- ¹³³ W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, *24*, 5038-5043.
- ¹³⁴ S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2660-2663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598-2601.
- ¹³⁵ H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 437-438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 408-409.
- ¹³⁶ R.D. Wilson, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7601-7602.
- ¹³⁷ R. Tonner, G. Frenking, *Chem Eur. J.* **2008**, *14*, 3260-3272.
- ¹³⁸ O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- ¹³⁹ K. Korth, J. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5461-5464.
- ¹⁴⁰ A. Kasani, R.P.K. Babu, R. McDonald, R.G. Cavell, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580-1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483-1484.
- ¹⁴¹ C.P. Sindlinger, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14334-14345.
- ¹⁴² W. Nie, L. Liao, W. Xu, M.V. Borzov, D.P. Krut'ko, A.V. Churakov, J.A.K. Howard, D.A. Lemenovskii, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2355-2368.
- ¹⁴³ S.T. Liddle, J. McMaster, J.C. Green, P.L. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 1747-1749.
- ¹⁴⁴ M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 91-100.
- ¹⁴⁵ W. Petz, K. Wenck, B. Neumüller, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 413-418.
- ¹⁴⁶ R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751-767.
- ¹⁴⁷ Beispiel: M.T. Gamer, S. Dehnen, P.W. Roesky, *Organometallics* **2001**, *20*, 4230-4236.
- ¹⁴⁸ D.P. Mills, O.J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, S.T. Liddle, *Dalton Trans.* **2009**, 4547-4555.

- ¹⁴⁹ a) D.P. Mills, L. Soutar, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14379-14381; b) D.P. Mills, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Organometallics* **2013**, *32*, 1239-1250.
- ¹⁵⁰ W.J. Evans, C.H. Fujimoto, J.W. Ziller, *Chem. Commun.* **1999**, 311-312.
- ¹⁵¹ G. Ma, M.J. Ferguson, R. McDonald, R.G. Cavell, *Organometallics* **2010**, *29*, 4251-4264.
- ¹⁵² P. Leoni, M. Pasquali, C.A. Ghilardi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 240-241.
- ¹⁵³ D. Nobel, G. van Koten, A.L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 211-213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 208-210.
- ¹⁵⁴ R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, München, **2004**.
- ¹⁵⁵ a) G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 283-301; b) P.P. Power, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 75-112.
- ¹⁵⁶ Beispiele: a) M. Nanjo, T. Oda, K. Mochida, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *672*, 100-108; b) N. Nimitsiriwat, V.C. Gibson, E.L. Marshall, P. Takolpuckdee, A.K. Tomov, A.J.P. White, D.J. Williams, M.R.J. Elsegood, S.H. Dale, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9988-9997; c) J.D. Farwell, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Luinstra, A.V. Protchenko, X.-H. Wei, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1861-1869.
- ¹⁵⁷ W.-P. Leung, C.-L. Wan, T.C. Mak, *Organometallics* **2010**, *29*, 1622-1628.
- ¹⁵⁸ A.H. Cowley, F.P. Gabäi, C.J. Carrano, L.M. Mokry, M.R. Bond, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 584-586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 578-580.
- ¹⁵⁹ E.W. Abel, D.B. Brady, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 145-149.
- ¹⁶⁰ R. Duchateau, C.T. van Wee, A. Meetsma, P.T. van Duijnen, J.H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 2279-2290.
- ¹⁶¹ R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler, H. Veltmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 58-70.
- ¹⁶² K.C. Hultsch, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228-243.
- ¹⁶³ U. Baisch, D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E.A. Quadrelli, *Inorg. Chem. Acta* **2004**, *357*, 1538-1548.
- ¹⁶⁴ G.R. Willey, T.J. Woodman, M.G.B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3385-3393.
- ¹⁶⁵ W. Schorn, Philipps-Universität Marburg, *persönliche Mitteilung*.
- ¹⁶⁶ M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126-127.
- ¹⁶⁷ M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *4*, 445-451.
- ¹⁶⁸ C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.
- ¹⁶⁹ S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2021-2024.
- ¹⁷⁰ H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 113-120.

IV CHEMIE DES *ORTHO*-METALLIERTEN RAMIREZ-YLIDS

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	187
1.1	Das Ramirez-Ylid	187
1.2	<i>Ortho</i> -Metallierung des RAMIREZ-Ylids.....	189
2	Aufgabenstellung.....	192
3	Diskussion eigener Ergebnisse	193
3.1	Lithiierung des RAMIREZ-Ylids	193
3.2	Darstellung von Zinn-Komplexen des RAMIREZ-Ylids	195
3.3	Darstellung von SEM-Amido-Komplexen des RAMIREZ-Ylids	200
3.4	Weitere Untersuchungen zur Reaktivität von [$\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2\text{]$	202
3.5	Syntheseversuche weiterer Komplexe über die Salzeliminierungsrouten	202
3.6	Syntheseversuche weiterer Komplexe über die Amineliminierungsrouten	203
4	Zusammenfassung.....	204
5	Experimenteller Teil	206
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	206
5.2	Analytische und spektroskopische Methoden.....	206
5.3	Ausgangsverbindungen.....	206
5.4	Metallierung des RAMIREZ-Ylids, abgewandelte Literaturvorschriften	206
5.4.1	Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Li}$] (76).....	206
5.4.2	Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2\text{]$ (80).....	207
5.5	Stabilisierung des <i>ortho</i> -lithiierten RAMIREZ-Ylids	207
5.5.1	Darstellung von [$\{(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{CHN}t\text{BuLiCH=N}t\text{Bu}$] (77)	207
5.6	Darstellung von Zinn-Komplexen des RAMIREZ-Ylids	208
5.6.1	Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^3\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnCl}$] (78)	208
5.6.2	Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^1\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnClIme}$] (79).....	209
5.7	Darstellung von SEM-Amido-Komplexen des RAMIREZ-Ylids.....	209
5.7.1	Darstellung von [$\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NPh}^F_2\text{)}_2\text{]$ (81).....	210

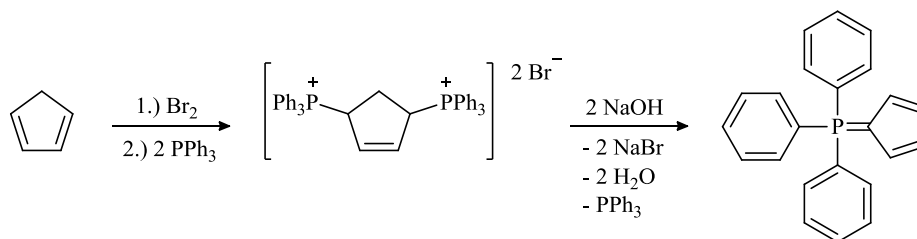
5.7.2	Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NEt}_2\text{)}_2]$ (82).....	210
5.7.3	Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NPh}_2\text{)}_2]$ (83).....	211
5.7.4	Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(N(SiMe}_3\text{)}_2\text{)}_2]$ (84).....	211
5.7.5	Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NiPr}_2\text{)}_2]$ (85).....	211
5.7.6	Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NHDipp)}_2]$ (86).....	212
5.7.7	Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)(NiPr}_2\text{)}]$ (87).....	212
6	Literatur.....	214

IV CHEMIE DES *ORTHO*-METALLIERTEN RAMIREZ-YLIDS

1 Einleitung

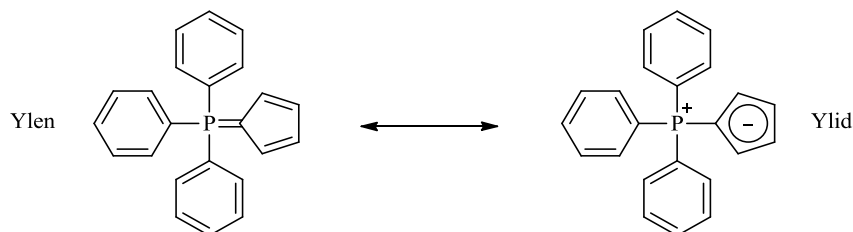
1.1 Das Ramirez-Ylid

Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran wurde erstmals 1956 von RAMIREZ und LEVY beschrieben.^[1] In einer zweistufigen Synthese konnte die auch als RAMIREZ-Ylid bezeichnete Verbindung mit einer Ausbeute von 41% dargestellt werden. Dabei wird Cyclopentadien mit Brom zu Dibromcyclopenten umgesetzt, welches mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin zu dem entsprechenden Bisphosphoniumsalz reagiert. Dieses wird mit zwei Äquivalenten Natriumhydroxid unter Abspaltung eines Äquivalents Triphenylphosphin sowie zweier Äquivalente Natriumbromid und Wasser deprotoniert.



Schema 1: Darstellung von Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran nach RAMIREZ.^[1]

RAMIREZ beschrieb das Ylid als außergewöhnlich stabil. So reagiert das RAMIREZ-Ylid – anders als klassische Phosphor-Ylide – nicht mit Carbonylen in einer WITTIG-Reaktion. Der Grund für das Ylid-untypische Verhalten liegt in der Stabilisierung der negativen Ladung im aromatischen Cp-Fragment. Werden die möglichen Resonanzstrukturen betrachtet, so ist es die ylidische Form, die die Bindungsverhältnisse besser beschreibt (s. Schema 2). Dies wird durch das relativ hohe Dipolmoment von 7.0 D,^[1d] durch die Kristallstrukturanalyse^[2] sowie die NMR-spektroskopischen Daten belegt.^[3] Anhand der P-C-Bindungslängen, der Delokalisierung der π -Elektronen, bzw. der C-C-Bindungslängen im Cp-Fragment und der aus dem Photoelektronenspektrum abgeleiteten positiven Ladung am Phosphoratom wird auf einen Ylen-Ylid-Charakter von ca. 20:80% geschlossen.^[2]



Schema 2: Mesomere Grenzformen von Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran.

Das elektronenreiche Cp-Fragment des RAMIREZ-Ylids ist anfällig für elektrophile Substitutionsreaktionen und reagiert ähnlich wie Pyrrol. Abhängig von dem eingesetzten Elektrophil wird das Cyclopentadienid in β - oder γ -Position substituiert.^[4]

Schnell wurde das Potential des RAMIREZ-Ylids als neutraler, zwitterionischer η^5 - σ , 2π -Donorligand in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle erkannt. Da das RAMIREZ-Ylid einen formal anionischen Cyclopentadienyl-Liganden beinhaltet, sich jedoch strukturell und elektronisch stark von dem klassischen Cp-Liganden unterscheidet, war ein großes Interesse der Metallocen-Chemiker vorherzusehen. So wurden über die Jahre zahlreiche Untersuchungen zu Sandwich und Halbsandwich-Komplexen der frühen, mittleren und späten Übergangsmetalle publiziert.

WILKINSON war der Erste, der die isolelektronische Beziehung zwischen der ylidischen Grenzform des Triphenylcyclopentadienylidenphosphorans und Benzol nutzte, um den Aren-Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) analoge Cyclopentadienyliden-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3]$ zu synthetisieren.^[5] Da nur begrenzte analytische Möglichkeiten zur Verfügung standen, wurden diese Arbeiten einige Jahre später von KOTZ und PEDROTTY wiederaufgenommen, um die Analytik zu vervollständigen und die Reaktivität der dargestellten Komplexe zu untersuchen.^[6] Die isolelektronischen, kationischen Gruppe VII-Carbonyl-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{M}(\text{CO})_3][\text{PF}_6]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Rh}$) wurden Ende der 70er Jahre von ZHAKAEVA beschrieben.^[7] Des Weiteren wurden Umsetzungen mit Carbonylen des Eisen,^[8] Ruthenium,^[9] Osmium,^[10] Cobalt,^[11] und Rhodium,^[12] sowie Gruppe IV-Halogeniden,^[13] Nickelocen und NiBr_2 ,^[14] verschiedenen Pd- und Pt-Präkursoren,^[15,16] und Quecksilber-Halogeniden^[17] veröffentlicht. Es wurden in der Regel kationische Spezies erhalten, in denen eine η^5 -Koordination des Cp-Donors vorliegt. Prominente nicht-kordinierende Anionen sind dabei $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$.

In vereinzelt Fällen wurde jedoch ein abweichendes Reaktionsverhalten beschrieben. So findet bei der Umsetzung von $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ mit $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ eine oxidative Addition einer C-H Bindung des Cp-Rings des Liganden an den Präkursor unter Bildung von $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_5\text{H}_3\text{PPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ statt (s. Abbildung 1, links).

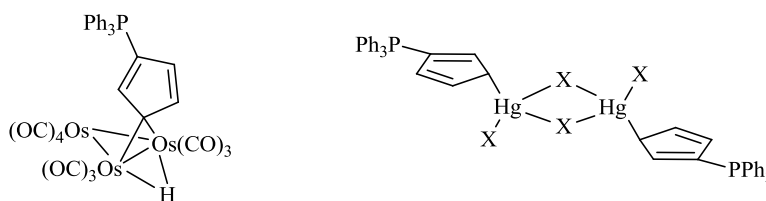


Abbildung 1: Produkt der Umsetzung von $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ mit $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ und η^1 -Quecksilber(II)-Halogenid-Komplex.^[10,17]

Erwähnenswert ist ebenfalls die bei der Reaktion von Quecksilber(II)halogeniden mit $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ erstmals beobachtete η^1 -Koordination des Cp-Rings des RAMIREZ-Ylids an das Quecksilberatom (s. Abbildung 1, rechts).

Ein umfassenderer Überblick zur Synthese des RAMIREZ-Ylids und von Phosphonium-Cyclopentadienylidenen im Allgemeinen sowie zu deren Metallkomplexen ist in einem Übersichtsartikel von BROWNIE aus dem Jahr 2008 zu finden.^[18]

In aktuellen Publikationen aus der eigenen Arbeitsgruppe von KÜBLER findet der RAMIREZ-Ligand ebenfalls Anwendung.



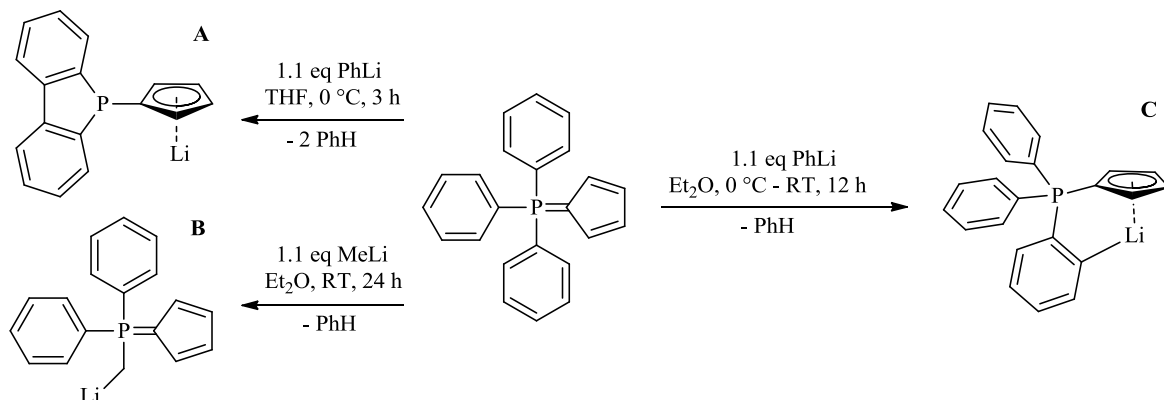
Abbildung 2: Von KÜBLER synthetisierte Ferrocen-basierte ionische Flüssigkeit und katalytisch aktive Ruthenium-Cyclopentadienylidenphosphoran-Spezies.^[19,20]

So wurden unsymmetrisch substituierte Ferrocen-basierte ionische Flüssigkeiten synthetisiert (s. Abbildung 2, links) und bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften untersucht.^[19] Des Weiteren wurden neue Ruthenium-Cyclopentadienylidenphosphorane dargestellt und in Alken-Alkin-Kupplungsreaktionen eingesetzt (s. Abbildung 2, rechts).^[20]

1.2 *Ortho*-Metallierung des RAMIREZ-Ylids

Im eigenen Arbeitskreis arbeitete THOMAS im Rahmen seiner Dissertation an chelatstabilisierten Aryl-Komplexen der Seltenerdmetalle.^[21] Sein Interesse galt u. a. der *ortho*-dirigierten Metallierung des RAMIREZ-Ylids. Der Cp-Donor präkoordiniert an ein Metallzentrum und stellt die *ortho*-dirigierende Gruppe dar. Ein basischer Substituent des Metalls wird somit in der direkten Umgebung des *ortho*-Protons eines Phenyl-Substituenten fixiert und es folgt die Phenyl-*ortho*-Metallierung. Somit sollte ein chelatisierendes Aryl-Cyclopentadienyl-Ligandsystem mit einem $\eta^1:\eta^5$ -Koordinationsmodus entwickelt werden.

THOMAS stellte bei der Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit Lithiumorganylen fest, dass die *ortho*-Metallierung einer sorgfältigen Auswahl des Organyls und der Reaktionsbedingungen bedarf. So beobachtete er bei der Reaktion in polaren Lösungsmitteln wie THF und THP aufgrund der steigenden Reaktivität der Lithiumorganyle die intramolekulare Eliminierung von Benzol unter Reduktion des Phosphoratoms (s. Schema 3, A). Dabei wird zunächst die *ortho*-metallierte Spezies gebildet. Ein Mechanismus der darauffolgenden intramolekularen Deprotonierung ist in Anlehnung an eine Veröffentlichung von KORTH zu der „Interaktion von *t*-Butyllithium und Triphenylmethylenphosphoranen“ postuliert worden und kann in THOMAS' Dissertation eingesehen werden.^[22] In der Folge wurde das weniger polare Lösungsmittel Diethylether verwendet.

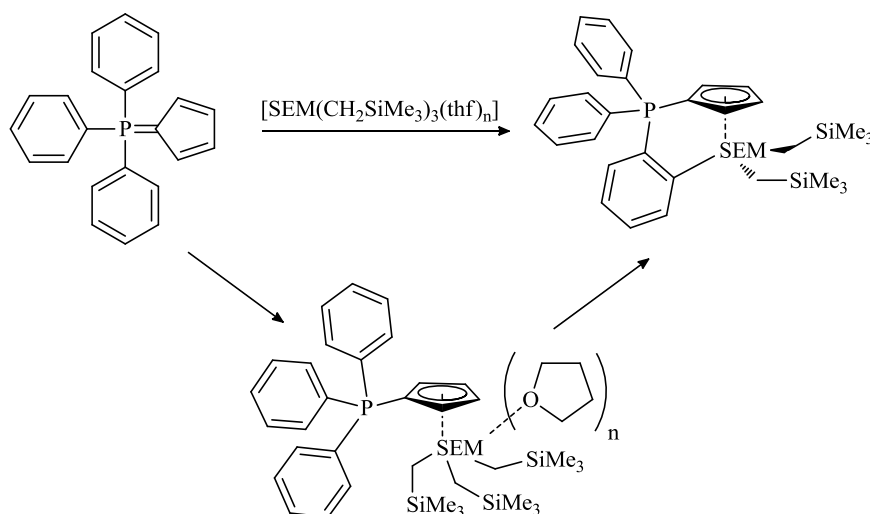


Schema 3: Umsetzung des RAMIREZ-Ylids mit Lithiumorganylen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.^[21]

Einen weiteren wichtigen Parameter stellt die Wahl des Lithiumorganyls dar. Bei der Verwendung von Lithiumalkylen wurden in Folge einer nukleophilen Substitution α -Lithium-Alkyldiphenylphosphorane erhalten (s. Schema 3, **B**).

Die Reaktion des RAMIREZ-Ylids mit Phenyllithium in Diethylether führte schließlich zur *ortho*-Lithiierung (s. Schema 3, **C**). Allerdings konnte nur eine 82%ige NMR-spektroskopische Reinheit erreicht werden. Für die Verbindung wurde aufgrund der spektroskopischen Daten ein $\eta^1:\eta^5$ -Koordinationsmodus angenommen.

THOMAS gelang über die Route der Alkaneliminierung die Synthese der ersten *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylid-Komplexe der Seltenerdmetalle. Dabei setzte er $C_5H_4PPh_3$ mit dreiwertigen Seltenerdmetallalkylen um.

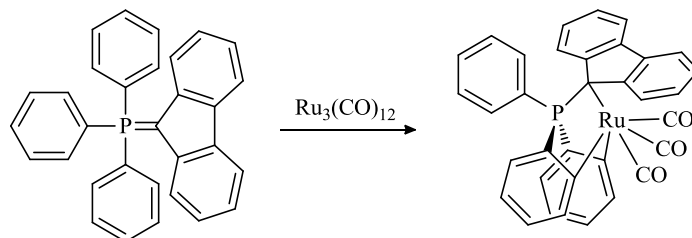


Schema 4: Darstellung von *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylid Komplexen der Seltenerdmetalle (SEM = Y, Sm, Lu).^[21]

Die Reaktion verläuft über das instantan gebildete Addukt, welches eine NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufe darstellt. Die darauffolgende *ortho*-Phenyl-Deprotonierung unter Eliminierung von $SiMe_4$ verläuft deutlich langsamer. Dabei ist die Reaktionszeit von der Größe der Metallkationen abhängig. Erwartungsgemäß sind die Alkyle der Seltenerdmetalle mit größerem Ionenradius reaktiver.

Die Umsetzung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]$ führte unter Eliminierung von $SiMe_4$ und PhNMe_2 zu der kationischen Spezies $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]$, welche prinzipiell für katalytische Anwendungen interessant ist.

Mit Ausnahme der in den Arbeiten von THOMAS beschriebenen Verbindungen sind keine weiteren *ortho*-metallierten Komplexe des RAMIREZ-Ylids bekannt. Allerdings ist für den verwandten Fluorenyliden-substituierten Liganden eine *ortho*-Metallierung beschrieben worden.^[23] Dabei wurde Triphenylfluorenylidenphosphoran mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ umgesetzt.



Schema 5: Doppelte *ortho*-Metallierung von Triphenylfluorenylidenphosphoran.^[23]

Unter harschen Reaktionsbedingungen zerfällt der $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Cluster und das ylidische Fluorenyliden-Kohlenstoffatom koordiniert an ein $\text{Ru}(\text{CO})_3$ Fragment. Infolge der CH-Aktivierung an den Phenyl-Ringen erfolgt die zweifache Metallierung.

2 Aufgabenstellung

Gegen Ende der 1950er Jahre sorgte die Darstellung und Charakterisierung von Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran durch RAMIREZ aufgrund der einfachen und kostengünstigen Synthese sowie der interessanten Eigenschaften des Ylids für wissenschaftliches Interesse. In der Folgezeit wurde die Koordinationschemie der zwitterionischen Verbindung untersucht. Dabei wurde erwartungsgemäß festgestellt, dass sich das RAMIREZ-Ylid als η^5 -Donorligand eignet. Im Unterschied zu den bis dato verwendeten anionischen Cyclopentadienid-Liganden handelt es sich um einen Neutralliganden. Es wurden zahlreiche Halbsandwich- und Sandwich-Komplexe früher, mittlerer und später Übergangsmetalle publiziert. Neben neutralen Verbindungen konnten auch anionische Komplexe erhalten werden.

Ab den 1980er Jahren wurde es Publikations-technisch still um das RAMIREZ-Ylid. Vermutlich u. a. durch die schlechte Löslichkeit und damit verbunden schlechte Analysierbarkeit bedingt, spielten RAMIREZ-Ylid-Komplexe lange Zeit praktisch keine prominente Rolle in der Organometallchemie.^[24] Die von THOMAS 2008 im Arbeitskreis SUNDERMEYER beschriebene *ortho*-Lithiierung des RAMIREZ-Ylids könnte eine Renaissance seiner Chemie einleiten: Es resultiert ein anionischer Chelatligand mit $\eta^1:\eta^5$ -Koordinationsmodus. Als Komplexzentrum wählte THOMAS dreiwertige Seltenerdmetallionen. Er fand somit im Rahmen seiner Dissertation den Einstieg in ein vielversprechendes Thema, allerdings gelang ihm aus Zeitgründen keine strukturelle Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen. Als Grundlage für den postulierten Koordinationsmodus dienen lediglich NMR-spektroskopische Daten. Auch wurden keine Reaktivitätsstudien der dargestellten Komplexe durchgeführt.

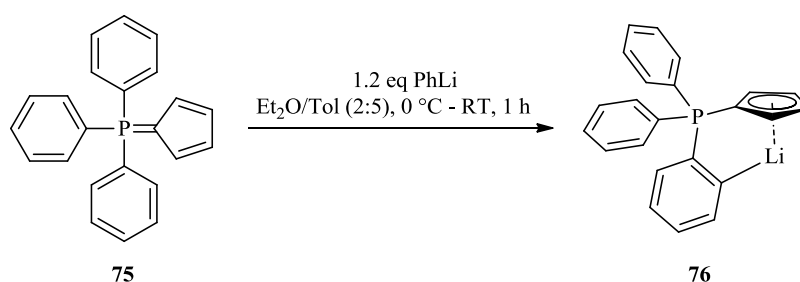
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Chemie des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids aufbauend auf den Arbeiten von THOMAS intensiver untersucht werden. Ein Fokus sollte dabei auf der strukturellen Charakterisierung eines Komplexes zur Aufklärung des Koordinationsmodus liegen. Unter anderem wurde daher versucht, das *ortho*-lithiierte RAMIREZ-Ylid durch verschiedene Donoren zu stabilisieren. Zudem sollte das neuartige Ligandsystem auf weitere Metalle (u. a. Zinn) übertragen werden. In Bezug auf eine mögliche Anwendung sollten Reaktivitätsuntersuchungen an der von THOMAS erstmals dargestellten Spezies $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ durchgeführt werden. Dafür wurde der Komplex mit verschiedenen Substraten umgesetzt und hinsichtlich Ligandenaustausch-, Protolyse-, CH-Aktivierungs- und Insertionsreaktionen untersucht.

3 Diskussion eigener Ergebnisse*

3.1 Lithiierung des RAMIREZ-Ylids

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, beschrieb THOMAS in seiner Dissertation erste erfolgreiche Versuche zur *ortho*-Metallierung des RAMIREZ-Ylids. Da lithiierte Liganden im Allgemeinen etablierte Vorläufer zur Synthese von Komplexen über die Salzeliminierungsroute darstellen, untersuchte er zunächst die Umsetzung von $C_5H_4PPh_3$ mit Lithiumorganylen und entwickelte eine Syntheseroute zur Darstellung des *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylids. Die Reaktion wurde in Diethylether durchgeführt, um die in polaren Lösungsmitteln beobachtete intramolekulare Deprotonierung unter Reduktion des Phosphors auszuschließen. Als Base der Wahl erwies sich Phenyllithium, da mit Lithiumalkylen nukleophile Substitutionsreaktionen beobachtet wurden. Unvorteilhaft für weitere Umsetzungen war eine nicht unerhebliche Verunreinigung des metallierten Liganden mit dem Edukt ($C_5H_4PPh_3$). Diese mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie detektierte, ca. 20%ige Verunreinigung konnte aufgrund ähnlich schlechter Löslichkeitseigenschaften der beiden Verbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht durch Waschen entfernt werden.^[21]

Im Rahmen der eigenen Dissertation sollte die Synthese des *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylids (**76**) optimiert werden, mit dem Ziel, den sauberen, lithiierten Liganden in Salzeliminierungsreaktionen weiter umsetzen zu können. Durch geringfügige Variation der Reaktionsbedingungen konnte die gewünschte Verbindung in Reinform erhalten werden. Die Reaktion wurde in einem Lösungsmittelgemisch Diethylether/Toluol im Verhältnis 2:5 mit einem leichten Überschuss (1.2 Äq.) Phenyllithium bei 0 °C durchgeführt. Aus der zunächst erhaltenen Suspension von RAMIREZ-Ylid (**75**) in dem Lösungsmittelgemisch bildet sich nach Zugabe der Lithiumbase und Erwärmen auf Raumtemperatur eine braune Lösung. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt ein Singulett bei $\delta_P = 15.1$ ppm. Nach Entfernen der flüchtigen Substanzen im Feinvakuum und Waschen des braunen Rückstands mit Hexan wurde das *ortho*-lithiierte RAMIREZ-Ylid (**76**) in einer Ausbeute von 85% erhalten.



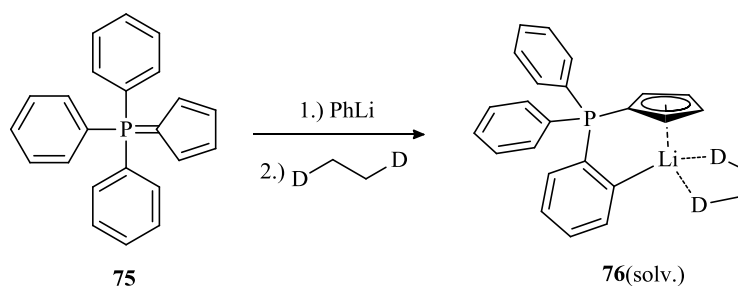
Schema 6: Darstellung des *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylids (**76**).

Der isolierte Feststoff zeigt eine sehr schlechte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln. Die NMR-spektroskopische Analyse gestaltet sich daher schwierig. Auf polare Lösungsmittel, wie THF, muss, wie oben bereits erwähnt, auch nach der Aufarbeitung verzichtet werden. Für weitere Umsetzungen wurde Verbindung **76** daher nicht isoliert, sondern nach den in Schema 6 angegebenen

* Die Benennung der verschiedenen Positionen des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids ist im experimentellen Teil (5.2) erklärt.

Reaktionsbedingungen hergestellt und *in situ* mit Metallhalogeniden umgesetzt. Auf Transmetallierungen wird in den Kapiteln 3.2 und 3.5 eingegangen.

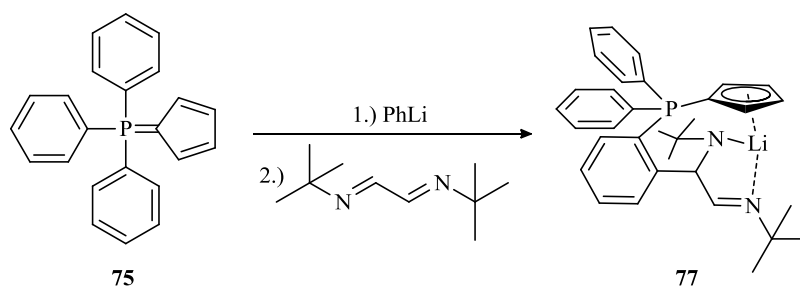
Um den auf Grundlage von NMR-Daten postulierten $\eta^1:\eta^5$ -Koordinationsmodus eindeutig zu belegen, wurde eine Strukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie angestrebt. Da bisher keine Einkristalle von **76** aus Diethylether erhalten werden konnten, wurde versucht, die Verbindung durch bidentate Donoren zu stabilisieren. Dazu wurden Lösungen des *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylids (**76**) mit Dimethoxyethan (DME) bzw. Tetramethylethyldiamin (TMEDA) versetzt. Da auch hier die Gefahr einer intramolekularen Deprotonierung in Folge der Zugabe der relativ starken Donoren besteht, wurde lediglich ein Äquivalent der jeweiligen Substanz langsam bei 0 °C zugetropft.



Schema 7: Versuch der Stabilisierung des *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylids durch bidentate Donoren (D = Donoratom).

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte jeweils ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 15.7$ ppm (DME) und $\delta_{\text{P}} = 13.6$ ppm (TMEDA). Allerdings färbten sich die zunächst braunen Lösungen nach kurzer Zeit rot und bei erneuten Messungen nach 10 Stunden wurde bei beiden Reaktionen ein zusätzliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. -19 ppm mit Intensitäten von 55% (DME) und 10% (TMEDA) beobachtet. Wie befürchtet, tritt mit zunehmender Reaktionsdauer die intramolekulare Zersetzungsreaktion ein (zum Lithiumphosphanylecyclopentadienid, s. Schema 3, A), weshalb die Ansätze verworfen wurden.

In einem weiteren Versuch wurde das *ortho*-lithiierte RAMIREZ-Ylid (**76**) mit äquimolaren Mengen 1,4-Di-*tert*-Butyl-1,4-Diazabutadien (*t*BuDAD) umgesetzt. DAD-Liganden sind strukturell sehr flexibel und können, abhängig von den zu koordinierenden Metallzentren, verschiedene Koordinationsmodi einnehmen. Bei frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen wird der Ligand in der Regel in seiner reduzierten, dianionischen Form als chelatisierendes Endiamid gebunden.^[25] Bei späten Übergangsmetallen werden neben der naheliegenden $\sigma,\sigma\text{-}N,N^c$ -Koordination auch Modi beobachtet, in denen der Ligand verbrückend oder terminal koordiniert.^[26] Im hier vorliegenden Lithiumkomplex des RAMIREZ-Ylids ist die Li-C₆H₄- σ -Bindung sehr schwacher Natur und besitzt hohen ionischen Charakter. In der Folge wird bei der durchgeführten Reaktion *t*BuDAD nukleophil am Imin-Kohlenstoff angegriffen. Wie auch bei organischen Carbonylen üblich, erfolgt eine 1,2-Addition unter Bildung von **77**. Das Lithiumkation wird von dem Cp-Substituenten, dem Imid und vermutlich auch von dem Amin koordinativ abgesättigt (s. Schema 8).



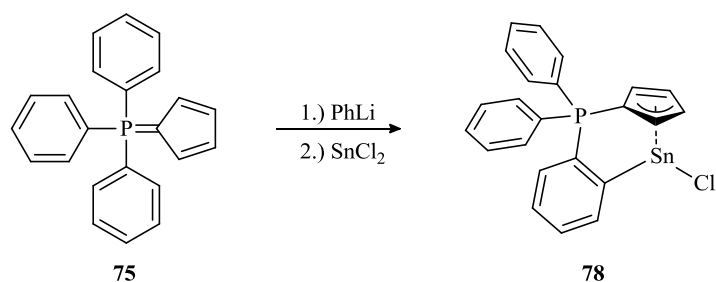
Schema 8: Lithiierung von **75** und *in situ* Umsetzung mit *t*BuDAD zu **77** unter 1,2-Addition.

Die Charakterisierung von Verbindung **77** erfolgte über NMR-Spektroskopie (in C_6D_6) und Elementaranalyse. Im ^{31}P - und 7Li -NMR-Spektrum wird jeweils ein Singulett bei $\delta_p = 11.2$ ppm und $\delta_{Li} = -4.9$ ppm detektiert. Im 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum sind die für *ortho*-metallierten Verbindungen charakteristischen (aufgrund der Abschirmung durch die Einführung des elektropositiven Metalls) Tieffeld-verschobenen Signale für H_5 und C_5 wie zu erwarten nicht vorhanden. Im aliphatischen Bereich werden neben einem Singulett für $N-CH-C_6H_4$ zwei Signale für die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten *t*Bu-Gruppen erhalten. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs der *t*Bu-Gruppen, welche in räumlicher Nähe zum Cp-Substituenten stehen, ist auch die Äquivalenz der β - und γ -Cp-Protonen und -Kohlenstoffatome aufgehoben, was sich in 4 Signalen für $H-Cp$ und 5 Signalen für $C-Cp$ bemerkbar macht. Zudem werden zwei Signalsätze für die Phenylsubstituenten erhalten. Eine Kristallstrukturbestimmung und damit die zweifelsfreie Aufklärung der Molekülstruktur gelangen bisher nicht.

3.2 Darstellung von Zinn-Komplexen des RAMIREZ-Ylids

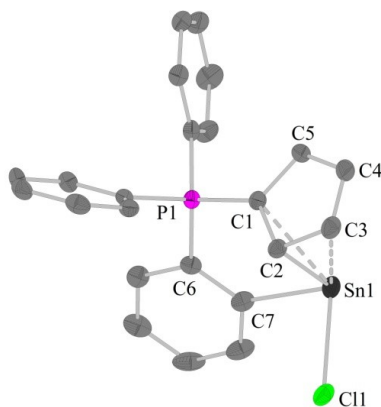
Das *ortho*-lithiierte RAMIREZ-Ylid (**76**) konnte zwar, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, allerdings traten Schwierigkeiten bei der Handhabung der Verbindung auf. Problematisch ist vor allem die intramolekulare Deprotonierung, die infolge der Aktivierung durch polare Lösungsmittel, bzw. Donoren beobachtet wird. Dieses für Lithiumorganyle typische Reaktionsverhalten ist durch die stark polarisierte Lithium-Kohlenstoff-Bindung bedingt. Eine Transmetallierung mit Metallen höherer Elektronegativität, z. B. Zinn, sollte zu einer kovalenteren Metall-Kohlenstoffbindung führen und somit zu einer geringeren Basizität sowie Nukleophilie des dann weniger carbanionischen Kohlenstoffatoms.

Für die Transmetallierung wurde das RAMIREZ-Ylid (**75**) lithiiert und ohne weitere Aufarbeitung zu einer Suspension von $SnCl_2$ in Diethylether getropft. In einer Salzeliminierungsreaktion fiel Lithiumchlorid aus, das Produkt blieb gelöst. Die dekantierte Lösung wurde bei $-30^\circ C$ gelagert, woraufhin ein orange-farbenes Pulver ausfiel und Sn(II)-Komplex **78** nach Isolierung mit einer Ausbeute von 95% in guter Reinheit erhalten wurde.

Schema 9: Lithiierung von **75** und *in situ* Transmetallierung mit SnCl_2 zu **78**.

Der Zinn-Komplex erwies sich wie erwartet als stabil gegenüber polaren Lösungsmitteln, sodass die NMR-spektroskopischen Daten in THF-d_8 ermittelt werden konnten. Im ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird jeweils ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 14.4$ ppm und $\delta_{\text{Sn}} = 75.1$ ppm detektiert. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ist das für *ortho*-metallierte Verbindungen charakteristische, Tieffeld-verschobene Signal für H_5 , bzw. C_5 bei $\delta_{\text{H}} = 8.21$ ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz) und $\delta_{\text{C}} = 136.6$ ppm (d, $^3J_{\text{CP}} = 20.4$ Hz) vorhanden. Die einzelnen Signale des Dubletts von H_5 sind dabei leicht verbreitert. Aus der durch die Einführung des elektropositiven Metalls hervorgerufenen Entschirmung resultiert zudem eine starke Tieffeldverschiebung für C_{Sn} mit $\delta_{\text{C}} = 191.2$ ppm (d, $^2J_{\text{CP}} = 30.2$ Hz). Die Phenyl-Substituenten sowie β - und γ -Cp-Atome sind chemisch und magnetisch äquivalent. Kopplungen der NMR-aktiven Kerne mit dem ^{119}Sn -Kern werden nicht beobachtet. Mögliche Gründe werden in Kapitel III, 3.9 diskutiert.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **78** wurden aus einer gesättigten Lösung von Toluol und Diethylether (5:2) bei -30°C erhalten. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 1 präsentiert. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 2 Molekül-Einheiten pro Elementarzelle.

Abbildung 3: Molekülstruktur von **78**.

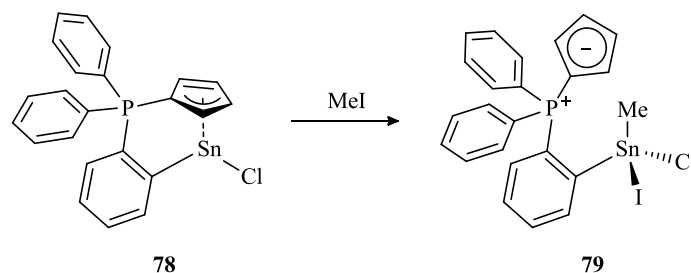
Das Zinnatom ist trigonal-pyramidal koordiniert, wobei das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar den meisten Raum beansprucht. Dies belegt die Summe der Winkel um das Zinnatom mit 269.9° ($\text{C}2$ einbezogen). Die $\text{C}7\text{-Sn}1$ -Bindungslänge liegt mit $2.245(3)$ Å im Bereich σ -koordinierter organometallischer Sn(II) -Verbindungen (ca. $2.1 - 2.3$ Å).^[27] Besonders interessant ist die Aufklärung der Haptizität der Cp-Funktionalität, über die die NMR-Daten keinen Aufschluss geben. Die eingeschränkte Bewegungsfreiheit des Cyclopentadienids, bedingt durch die Chelatisierung, sowie dessen repulsive Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar lassen keine η^5 -Koordination der Cp-

Funktionalität an das Metall zu. Das Zinnatom ist also nicht zentral unter dem Cp-Ring lokalisiert und die Cp-Kohlenstoffatom-Sn-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich. Die kürzeste Sn-C_{Cp}-Bindungslänge (Sn1-C2) ist mit 2.460(3) Å deutlich größer als in σ -koordinierten Sn(II)-Verbindungen, was gegen eine η^1 -Koordination spricht. Folglich wird von einer η^3 -Koordination ausgegangen, wobei die Bindungslängen C1-Sn1 (2.730(4) Å) und C3-Sn1 (2.930(4) Å) nicht unerheblich länger sind und sich zudem deutlich voneinander unterscheiden. Bei $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Sn}(\mu_2\text{-OtBu})_2\text{Ge}(\text{OtBu})]$ betragen die relevanten C_{Cp}-Sn-Bindungslängen 2.41 Å, 2.68 Å und 2.73 Å, was die Autoren auf eine η^3 -Koordination schließen lässt.^[28] Der Cp-Substituent ist jedoch unsubstituiert. Die bei Verbindung **78** beobachtete unsymmetrische η^3 -Koordination kann also als Folge der sterischen Hinderung durch die Substitution am Cp-Substituenten betrachtet werden. Die C-C-Bindungslängen im Cp-Fragment unterscheiden sich um bis zu 0.05 Å, wobei die an der *side-on*-Bindung beteiligten Bindungen am längsten sind. Eine ähnliche unsymmetrische η^3 -Koordination wird im Komplex $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Sn}\{\mu_2\text{-N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$ mit dem sterisch anspruchsvollen Tetramethylguanidin-Liganden beobachtet (relevante C_{Cp}-Sn-Bindungslängen: 2.392 Å, 2.667 Å und 2.833 Å).^[29]

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) sowie Bindungswinkel (°) von **78**.

C1-Sn1	2.730(4)	C1-C2	1.444(4)
C2-Sn1	2.460(3)	C2-C3	1.418(4)
C3-Sn1	2.930(4)	C3-C4	1.394(5)
C4-Sn1	3.341(4)	C4-C5	1.395(5)
C5-Sn1	3.241(4)	C1-C5	1.414(4)
Cp _{Zentr.} -Sn1	2.703(3)	Sn1-C2-Cp _{Zentr.}	87.9(2)
C7-Sn1	2.245(3)	C2-Sn1-Cl1	89.4(1)
C1-P1	1.750(3)	C7-Sn1-Cl1	89.5(1)
Cl1-Sn1	2.546(1)	C7-Sn1-C2	91.0(1)

Aufbauend auf der erfolgreichen Darstellung von Verbindung **78** lag es nahe, eine für Sn(II)-Verbindungen etablierte oxidative Addition zu der entsprechenden Sn(IV)-Verbindung durchzuführen. Dafür wurde **78** in Tetrahydrofuran gelöst und mit Methyljodid versetzt. Nach 2 h Rühren und anschließender Aufarbeitung wurde die Sn(IV)-Spezies **79** in quantitativer Ausbeute erhalten.



Schema 10: Oxidative Addition von **78** mit Methyljodid.

Auch bei Verbindung **79** wurden die NMR-spektroskopischen Daten in THF-*d*₈ bestimmt. Im Vergleich zur Sn(II)-Spezies **78** ist der Großteil der Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum nur geringfügig verschoben. Wie zu erwarten, beeinflusst der Oxidationsstufenwechsel am Zinnatom jedoch die direkt benachbarten Kerne. So erfährt das σ -gebundene Zinn-Kohlenstoffatom eine starke Hochfeldverschiebung ($\delta_{\text{C}} = 155.7$ ppm), genau wie α -C-Cp ($\delta_{\text{C}} = 74.3$ ppm). Es stellt sich die Frage, wie das Zinnatom nach der Oxidation koordiniert ist. Eine Analyse in der Cambridge-Struktur-

Datenbank ergab, dass bislang weder η^5 - noch η^3 -koordinierte Sn(IV)-Cp-Komplexe bekannt sind. Im Folgenden soll die Möglichkeit der η^1 -Koordination und des nicht koordinierenden Cp-Fragments diskutiert werden. Dafür werden ausgewählte NMR-Daten des RAMIREZ-Ylids (**75**), der Sn(II)-Spezies (**78**) und der Sn(IV)-Spezies (**79**) verglichen (s. Tabelle 2). Die chemische Verschiebung des α -Cp-Kohlenstoffatoms in **79** ($\delta_C = 74.3$ ppm) ähnelt dem entsprechenden Wert im neutralen Ramirez-Ylid ($\delta_C = 78.3$ ppm), was ein nicht koordinierendes Cp-Fragment vermuten lässt. Die geringe $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstante (mit 89.4 Hz) des α -Cp-Kohlenstoffatoms belegt jedoch hohen Einfachbindungscharakter, weshalb eine η^1 -Koordination des Cp-Donors angenommen werden könnte. Gegen die postulierte η^1 -Koordination spricht wiederum die chemische und magnetische Äquivalenz der β - und γ -Cp-Protonen, welche im 1H -NMR-Spektrum zwei Signalsätze mit Integralen von jeweils zwei zeigen. Aufgrund der vier unterschiedlichen Substituenten am Zinnatom und daraus resultierender unterschiedlicher chemischer Umgebungen der Cp-Protonen sollte die Äquivalenz – unabhängig von möglichen dynamischen Prozessen in Lösung – nicht mehr gegeben sein. Aufgrund dessen wird von einem unkoordinierten Cp-Fragment ausgegangen. Die Tieffeld-Verschiebung des Phosphoratoms in Komplex **79** ($\delta_P = 23.2$ ppm), verglichen mit **75** ($\delta_P = 12.2$ ppm) und **78** ($\delta_P = 14.4$ ppm), sowie die kleine $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstante sprechen für einen ausgeprägten ylidischen Charakter der P-Cp-Einheit. Leider konnten keine Einkristalle der Verbindung erhalten werden, sodass die tatsächlich vorliegenden Bindungsverhältnisse nicht eindeutig bestimmt werden können.

Tabelle 2: Ausgewählte NMR-Daten des Liganden **75** sowie des Sn(II)-Komplexes **78** und Sn(IV)-Komplexes **79**.

	75 ^{[30]a}	78 ^b	79 ^b
δ_C (α -Cp) [ppm]	78.3	88.0	74.3
$^1J_{CP}$ [Hz]	131.1	107.5	89.4
δ_H (β -Cp) [ppm]	6.48	6.78	6.63
δ_H (γ -Cp) [ppm]	6.30	6.23	6.42
δ_P [ppm]	12.2	14.4	23.2

^a gemessen in $CDCl_3$; ^b gemessen in $THF-d_8$.

Anders als bei der Sn(II)-Verbindung **78** werden bei der Sn(IV)-Verbindung **79** Kopplungen mit dem ^{119}Sn -Kern beobachtet. So zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta_P = 23.2$ ppm mit Satelliten ($^{2/3}J_{PSn} = 113.1$ Hz). Folglich wird im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Triplet erwartet, welches jedoch nicht aufgelöst ist und als Multiplett bei $\delta_{Sn} = -140$ - -170 ppm erscheint. Auf Grundlage der P-Sn-Kopplungen kann erneut über die Koordination des Cp-Donors an das Sn(IV) diskutiert werden, denn bei einer η^1 -Koordination sollte eine $^2J_{PSn}$ - und eine $^3J_{PSn}$ -Kopplung detektiert werden können, was im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht der Fall ist und für unkoordiniertes Cp spricht. Das Multiplett im ^{119}Sn -NMR-Spektrum könnte wiederum aus zwei überlagerten Triplets resultieren. Auch im 1H -NMR-Spektrum werden Kopplungen zwischen den Methylprotonen sowie H_5 mit dem Metallzentrum detektiert (s. Abbildung 4). Das Singulett der Methylgruppe bei $\delta_H = 0.48$ ppm zeigt Satelliten, was durch die NMR-aktiven Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn (Kernspin: $\frac{1}{2}$), bzw. deren 2J -Kopplung mit den Methylprotonen begründet werden kann ($^2J_{H^{117}Sn} = 96.3$ Hz, $^2J_{H^{119}Sn} = 100.6$ Hz). Die Signalform ähnelt einem Dublett, bei genauerer Betrachtung ist jedoch zu erkennen, dass der dem zentralen Singulett nähere Peak etwas kleiner ist. Das Integralverhältnis spiegelt die natürliche Häufigkeit der Isotope wieder (^{117}Sn : 7.7%, ^{119}Sn : 8.6%).^[31] In der Literatur werden in der Regel deutlich kleinere $^2J_{HSn}$ -Kopplungen beschrieben, z. B. ist $^2J_{H^{119}Sn} = 54.0$ Hz in $SnMe_4$. Bei der sukzessiven Substitution

der Methyl- durch Sulfido-Substituenten (-SMe), die höheren Donorcharakter aufweisen, zeigt sich ein Trend zu höheren Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 66.6 \text{ Hz}$ in $\text{SnMe}(\text{SMe})_3$).^[32] Die für **79** beobachtete Kopplung ist trotz Elektronen-ziehender Halogenido-Substituenten deutlich größer. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Kopplungskonstanten in der Veröffentlichung fehlerhaft sind, und eventuell fälschlicherweise die Frequenzdifferenz zwischen Satellit und dem zentralen Peak der Methylgruppe angegeben wurde. In diesem Fall müssten die publizierten Werte mit zwei multipliziert werden, was mit den experimentell ermittelten Daten für **79** besser übereinstimmen würde. Andererseits zeigt der in Kapitel III, 3.9 beschriebene Komplex $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{SnIme}]$ eine $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}}$ -Kopplungskonstante von 68.2 Hz, was wiederum in der Region beschriebener Sn(IV)-Me-Komplexe liegt. Warum diese enorm große Kopplung für **79** detektiert wird konnte nicht endgültig aufgeklärt werden.

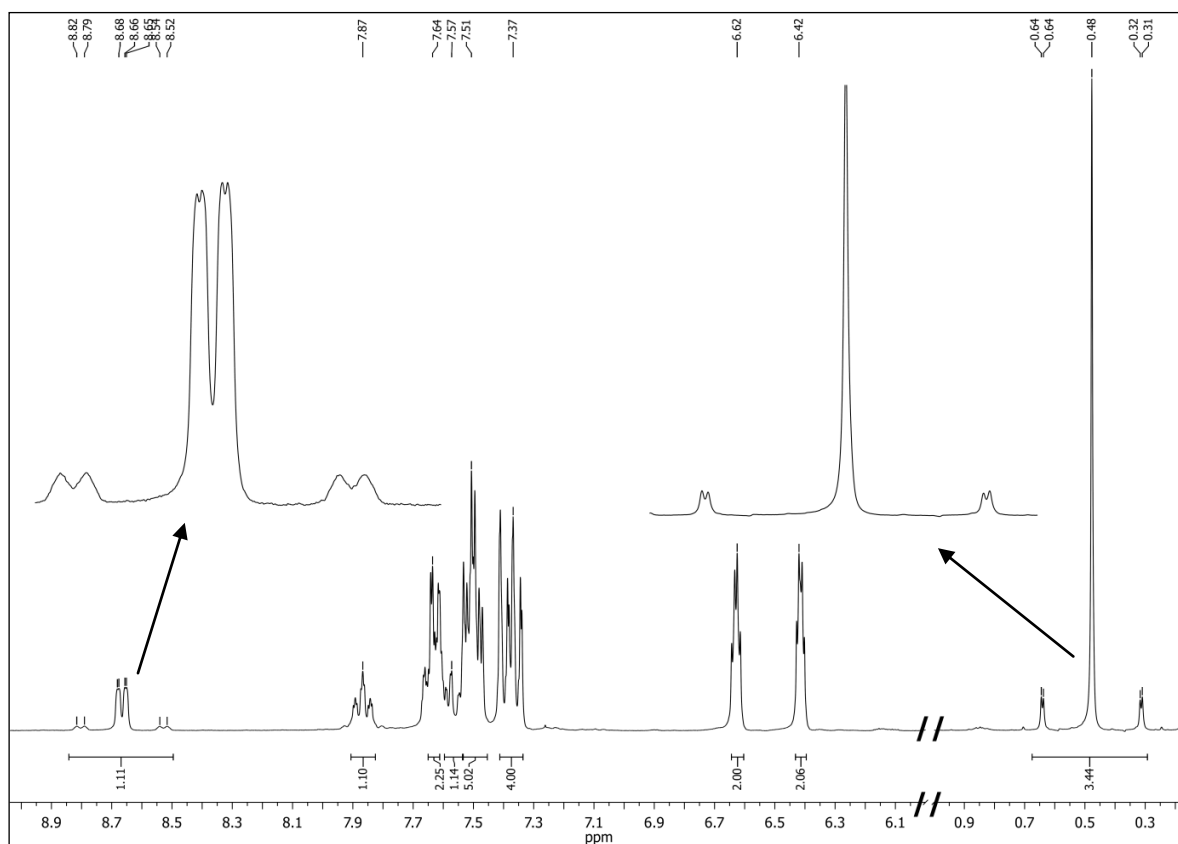


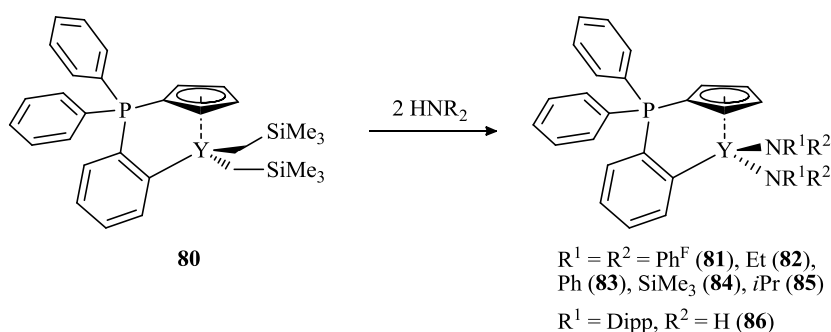
Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektrum (THF-d_8 , 300.1 MHz, 27 °C) von **79** mit Vergrößerungen der Signale mit Sn-Kopplungen.

Auch H_5 koppelt mit dem Zinn-Kern. Das Signal liegt wie erwartet im Tieffeld bei $\delta_{\text{H}} = 8.66 \text{ ppm}$ und zeigt eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7.6 Hz. Zusätzlich ist eine weitere Aufspaltung detektierbar und das Signal stellt ein Dublett vom Dublett dar. Diese zweite Aufspaltung, die im Sn(II)-Komplex **78** nicht vorhanden ist, wird der $^4J_{\text{HP}}$ -Kopplung zugeordnet (1.5 Hz). Aufgrund der $^3J_{\text{HSn}}$ -Kopplung von H_5 mit dem Zinn-Kern werden Satelliten beobachtet. Theoretisch sollte deren Signalfom aufgrund der Kopplung mit den beiden NMR-aktiven Zinn-Isotopen (^{117}Sn und ^{119}Sn) einem Dublett von Dublett von Dublett ähneln. Allerdings wird das Signal nicht aufgelöst und es wird ein breites Dublett für jeden Satelliten mit einer gemittelten Kopplung $^3J_{\text{H}^{117/119}\text{Sn}} = 82.0 \text{ Hz}$ erhalten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum

können keine Kopplungen des Methyl-Kohlenstoffatoms oder von C₅ mit dem Sn-Kern detektiert werden. Vermutlich sind die Satelliten zu schwach und verschwinden im Grundlinienrauschen.

3.3 Darstellung von SEM-Amido-Komplexen des RAMIREZ-Ylids

THOMAS synthetisierte, wie einleitend beschrieben, den ersten Seltenerdmetallkomplex des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids. Bei der Umsetzung von C₅H₄PPh₃ mit [Y(CH₂SiMe₃)₃(thf)₃] in Pentan erhielt er nach zwei Tagen den Bisalkyl-Komplex **80** in einer Ausbeute von 25%. Im Rahmen der eigenen Dissertation wurde die Synthese optimiert. Die Reaktion wurde in Toluol durchgeführt und nach einem Tag konnte Verbindung **80** in einer Ausbeute von 90% bei vergleichbarer Reinheit erhalten werden. Da Alkylspezies der Seltenerdmetalle in vielen Fällen zu einer thermischen Zersetzung neigen,^[33] wurde **80** mit Aminen unter Alkaneliminierung umgesetzt.



Schema 11: Aminolyse von [$\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$] (**80**).

Außer der Erhöhung der thermischen Stabilität sollte durch die Einführung der zum Teil sterisch anspruchsvollen Amido-Substituenten die Kristallisationstendenz der Verbindungen erhöht werden. In der Regel wurde ein Äquivalent Alkylkomplex **80** mit zwei Äquivalenten Amin umgesetzt, um eine möglichst hohe Symmetrie zu erreichen. Die Reaktionen wurden zunächst im NMR-Maßstab in deuteriertem Benzol durchgeführt und später zur Vervollständigung der Analytik im größeren Maßstab in Toluol wiederholt. Da die Variation der Substituenten am Yttrium und somit nicht in unmittelbarer chemischer Umgebung des Phosphorkerns stattfindet, erscheinen die Signale von Edukt und Produkt im ³¹P-NMR-Spektrum nur minimal voneinander verschoben. Folglich wurde auch das ¹H-NMR-Spektrum zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts herangezogen. Die NMR-Spektren wurden in unregelmäßigen Abständen aufgenommen, sodass kein exakter Vergleich des Einflusses sterischer und elektronischer Effekte der Amine auf die Reaktionszeit gezogen werden kann. Wie zu erwarten, reagieren sterisch weniger anspruchsvolle Amine schneller als sterisch anspruchsvolle und Amine mit Elektronen-ziehenden Substituenten schneller als solche mit Elektronen-schiebenden Substituenten.

Tabelle 3: Ungefähre Reaktionszeiten der Umsetzungen von **80** mit zwei Äquivalenten HNR₂.

R	Ph ^F (81)	Et (82)	Ph (83)	SiMe ₃ (84)	<i>i</i> Pr (85)
t [h]	1	5	12	24	48

Die NMR-Spektren der Verbindungen **81-85** sind sehr ähnlich (s. Tabelle 4) und sollen am Beispiel von **85** kurz bezüglich der wichtigsten Signale diskutiert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 13.3$ ppm beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das für *ortho*-metallierte Verbindungen charakteristische Tieffeld-verschobene Dublett für das zum Metall *ortho*-stehende Proton ($\delta_{\text{H}} = 8.57$ ppm, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz). Im aliphatischen Bereich sind die Signale für die CH_2SiMe_3 -Gruppen verschwunden. Die Isopropylgruppen erscheinen als zwei Dubletts für die Methylgruppen ($\delta_{\text{H}} = 1.26$ ppm und 1.41 ppm), und ein Septett ($\delta_{\text{H}} = 3.54$ ppm). Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die Tieffeld-verschobenen Signale für die dem Metallatom benachbarten Kohlenstoffatome detektiert werden. So erscheint das unmittelbar am Metallatom gebundene Kohlenstoffatom als Dublett ($^2J_{\text{CP}} = 53.4$ Hz) bei $\delta_{\text{C}} = 200.1$ ppm. Interessanterweise wird keine Yttrium-Kohlenstoff-Kopplung beobachtet. Die *ortho*-stehenden Kohlenstoffatome sind weniger stark verschoben bei $\delta_{\text{C}} = 137.9$ ppm und 140.9 ppm. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Spektren, wie zu erwarten war, nur minimal von denen der Ausgangsverbindung **80**, da lediglich die Reaktivfunktionen am Metallzentrum variiert wurden.

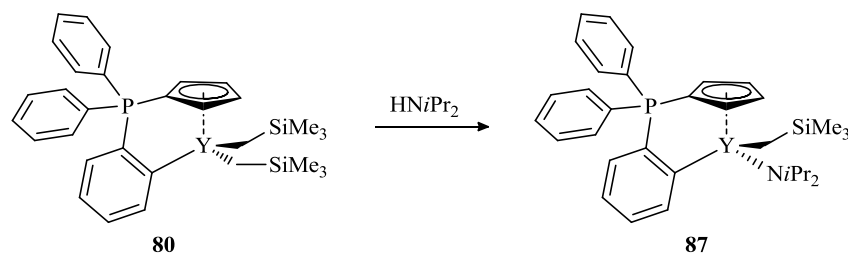
Tabelle 4: Ausgewählte NMR-Resonanzen der Verbindungen [$\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{YR}^1\text{R}^2$] (**80-87**) in ppm (C_6D_6).

Verbindung	^{31}P	^1H (H_5)	^{13}C (C_Y)
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (80)	13.6	8.46 ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	200.0 ($^2J_{\text{CP}} = 52.3$ Hz)
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NPh}^{\text{F}}_2$ (81)	18.1	7.81 ($^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz)	nicht detektiert
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NEt}_2$ (82)	12.5	8.52 ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	199.8 ($^2J_{\text{CP}} = 53.1$ Hz)
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NPh}_2$ (83)	14.5	7.94 ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz)	200.2 ($^2J_{\text{CP}} = 53.5$ Hz)
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (84)	16.2	8.60 ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz)	201.1 ($^2J_{\text{CP}} = 53.6$ Hz)
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NiPr}_2$ (85)	13.3	8.57 ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz)	200.1 ($^2J_{\text{CP}} = 53.4$ Hz)
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{NHDipp}$ (86)	18.3	8.60 ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	199.1 ($^2J_{\text{CP}} = 52.4$ Hz)
$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{NiPr}_2$ (87)	13.2	8.45 ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	198.4 ($^2J_{\text{CP}} = 51.3$ Hz)

Mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Carbazol sowie den Chelatliganden $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -Tetramethylguanidin und N,N' -Dimethylethylendiamin wurden unselektive Reaktionen beobachtet.

Während in den besprochenen erfolgreichen Reaktionen jeweils sekundäre Amine eingesetzt wurden, führte die Umsetzung mit *tert*-Butylamin zur Zersetzung von Verbindung **80**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden zahlreiche Signale erhalten, während das ^1H -NMR-Spektrum kein Tieffeld-verschobenes Dublett für H_5 zeigte. Die im Vergleich zu sekundären Aminen höhere Azidität von primären Aminen, bzw. deren Eigenschaft als zweiprotonige Säure fungieren zu können, führt zur Protonierung des Ausgangskomplexes unter Spaltung der $\text{Y-C-}\sigma$ -Bindung. Nur mit dem sterisch sehr anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylamin gelang die Darstellung eines Amidokomplexes (**86**) nach Schema 11.

Durch Umsetzung von **80** mit einem Äquivalent Amin konnte die gemischt-substituierte Amido-Alkyl-Spezies **87** dargestellt werden (s. Schema 12).

Schema 12: Darstellung der gemischt substituierten Amido-Alkyl-Spezies **87**.

Im Unterschied zu den symmetrischen Bisamidokomplexen **81-86** und dem Bisalkylkomplex **80** ist die chemische und magnetische Äquivalenz der beiden Phenylsubstituenten sowie der β - und γ -Cp-Atome aufgehoben.

Die in diesem Kapitel diskutierten Umsetzungen sind erste Reaktivitätsstudien, die belegen, dass die Alkylsubstituenten die Reaktivfunktion gegenüber einer Protonierung durch sekundäre Amine darstellen. Im folgenden Kapitel werden weitere Reaktivitätsstudien diskutiert.

3.4 Weitere Untersuchungen zur Reaktivität von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)}(\text{C}_5\text{H}_4\text{)}\text{PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$

Die Untersuchung der Stabilität und Reaktivität der Bisalkyl-Spezies **80** erfolgte im NMR-Maßstab. Dabei wird nur wenig Substanz verbraucht und die Reaktion bedarf keiner Aufarbeitung. Für die Umsetzungen wurden 40-50 μmol **80** in der *Glovebox* in ein NMR-Rohr eingewogen und in 0.6 mL deuteriertem Benzol gelöst. Anschließend wurde in der *Glovebox*, oder an der SCHLENK-Linie mit Hilfe eines NMR-Abfüllstücks ein Äquivalent Substrat zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt.

In Kapitel 3.3 wurden bereits die erfolgreichen Protolyse-Reaktionen mit sekundären Aminen beschrieben. Primäre Amine waren in der Regel jedoch bereits zu Azide und führten zu einer Zersetzung des Komplexes. Folglich ist es nicht überraschend, dass die Umsetzungen mit Phenylacetylen, Wasser und *tert*Butanol unselektiv verliefen. Auch die σ -Bindungsmetathese mit Phenylsilan, die Insertionsreaktionen mit Carbodiimiden, Kohlenstoffmonoxid und Cyclohexylisocyanid sowie der Versuch der Darstellung einer kationischen Spezies mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und die Reaktionen mit 2,6-Diisopropylphenylamin (zur Imidospezies) und Methylmethacrylat verliefen unselektiv.

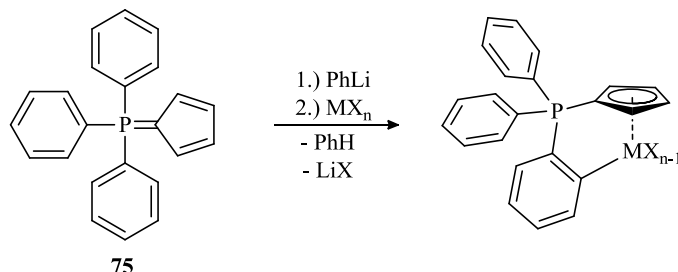
Die Untersuchung der katalytischen Aktivität von **80** wird in Kapitel V beschrieben.

3.5 Syntheseveruche weiterer Komplexe über die Salzeliminierungsroute

Die Salzeliminierungsroute stellt, wie bereits in der allgemeinen Einleitung beschrieben (s. Kapitel I, 1.2), einen prominenten Zugangsweg zu Organometall-Komplexen dar. Da das RAMIREZ-Ylid erfolgreich *ortho*-lithiiert werden konnte, wurde versucht durch die Umsetzung mit verschiedenen Metallpräkursoren MX_n weitere Verbindungen zugänglich zu machen (s. Schema 13).

Die *in situ* Umsetzung von dargestelltem lithiierten RAMIREZ-Ylid (**76**) mit SnCl_2 in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether bei Raumtemperatur führte unter Eliminierung von Lithiumchlorid zu der Sn(II)-Spezies **78** (s. Kapitel 3.2). Allerdings verlief die Transmetallierung auf weitere Metalle bei

analogen Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich. So wurde bei der Reaktion von **76** mit $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ per ^{31}P -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle ein unselektiver Reaktionsverlauf festgestellt (7 Signale). Unter anderem findet, vermutlich aufgrund des Tetrahydrofurans aus dem Präkursor, zu einem gewissen Anteil die mehrfach beschriebene intramolekulare Deprotonierung statt.

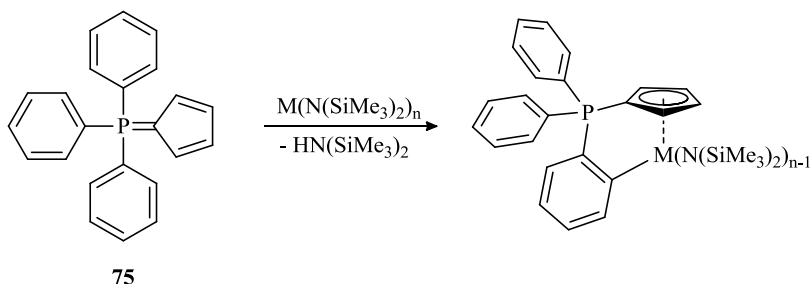


Schema 13: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylid-Komplexen über die Salzeliminierungsroute.

Bei der Reaktion von **76** mit $[\text{YbI}_2(\text{thf})_2]$ konnte lediglich freies Ramirez-Ylid isoliert werden. Aufgrund schlechter Löslichkeitseigenschaften in gängigen organischen Lösungsmitteln konnte jedoch ausgefallener Feststoff nicht analysiert werden. Auch im Fall der Umsetzung von **76** mit ZnCl_2 wurde aufgrund geringer Löslichkeit keine erfolgreiche Transmetallierung beobachtet.

3.6 Synthesversuche weiterer Komplexe über die Amineliminierungsroute

Die Amineliminierungsroute stellt, wie bereits in der allgemeinen Einleitung beschrieben (s. Kapitel I, 1.2), einen prädestinierten Zugangsweg zu Organometall-Komplexen dar. Das RAMIREZ-Ylid, als thermisch stabiler Ligand mit Cp-Donor-Funktionalität zur Präkoordination von Metallpräkursoren, sollte für diesen Reaktionsweg folglich geeignet sein.



Schema 14: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylid-Komplexen über die Amineliminierungsroute.

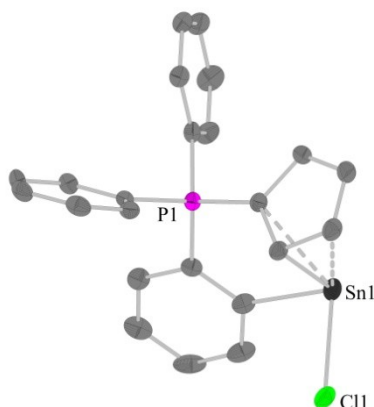
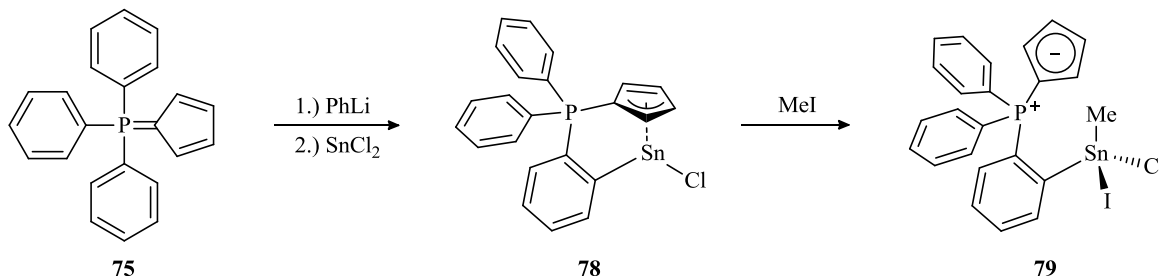
Allerdings führte die Reaktion von **75** mit $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ in Toluol selbst nach mehrtägigem Rühren bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zur *ortho*-Metallierung. Auch mit $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$, $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$, $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ und $\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ wurde keine Umsetzung beobachtet. Die Basizität der Amide ist offensichtlich nicht ausreichend, um das RAMIREZ-Ylid (**75**) zu deprotonieren. Fraglich ist zudem, ob eine Präkoordination des Cp-Donors an das sterisch durch die Amido-Substituenten weitgehend abgeschirmte Metallzentrum stattfindet.

4 Zusammenfassung

Da zwei bereits von THOMAS dargestellte Verbindungen den Ausgangspunkt der vorliegenden Forschungsarbeiten darstellen, wurde zunächst deren Synthese bezüglich Ausbeute und Reinheit optimiert. So konnte durch Umsetzung des RAMIREZ-Ylids (**75**) mit einem leichten Überschuss Phenyllithium in einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (5:2) bei 0 °C die quantitative *ortho*-Lithiierung erreicht werden. Auch die Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (**80**) über die Alkaneliminierungsroute wurde durch den Wechsel zum Lösungsmittel Toluol in Bezug auf die Ausbeute deutlich verbessert (90%).

Versuche, das *ortho*-lithiierte RAMIREZ-Ylid (**76**) durch verschiedene Donoren zu stabilisieren gelangen nicht. Die äquimolaren Umsetzungen mit DME und TMEDA führten, infolge der Aktivierung der Li-C-Bindung, zu einer intramolekularen Deprotonierung, wie bereits von THOMAS in polaren Lösungsmitteln (wie THF) beschrieben. Bei der Reaktion mit *t*BuDAD wurde eine 1,2-Addition beobachtet, resultierend aus dem nukleophilen Angriff des Lithium-Aryls am Imin-Kohlenstoff.

Da die Stabilisierung des *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylids (**76**) durch verschiedene Donoren nicht gelang und die Verbindung in isolierter Form schwierig zu handhaben ist, wurde das RAMIREZ-Ylid lithiiert und *in situ* mit Metallhalogeniden umgesetzt, um das Ligandsystem über Salzeliminierungen auf weitere Metalle zu übertragen. Allerdings verliefen die Reaktionen in der Regel unselektiv. Lediglich mit SnCl_2 wurde die selektive Transmetallierung zu **78** beobachtet.

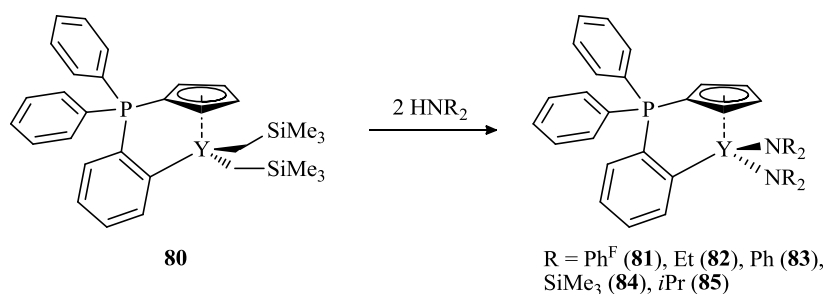


Es konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Sn(II)-Komplexes **78** erhalten werden, womit erstmals eine Verbindung des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids strukturell charakterisiert wurde. Aufgrund des freien Elektronenpaares am Sn(II) und der Rigidität des substituierten Cp-Donors wird dabei keine η^5 -Koordination, sondern eine unsymmetrische η^3 -Koordination beobachtet.

Verbindung **78** konnte mit MeI in einer oxidativen Addition erfolgreich zu der entsprechenden Sn(IV)-Spezies **79** umgesetzt werden.

In Reaktivitätsstudien wurde die Yttrium-Bisalkyl-Spezies **80** mit verschiedenen Substraten zur Reaktion gebracht, um die Stabilität bzw. Reaktivität der Verbindung zu untersuchen. Allerdings verliefen die durchgeführten Insertionsreaktionen (CO, Carbodiimid, Isonitril) und σ -Bindungsmetathesen (PhSiH_3), sowie der Großteil der Protolyseversuche (H_2O , *t*BuOH, Alkin)

unselektiv. Auch der Versuch der Darstellung einer kationischen Spezies mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, einer Imidospezies mit Dipp-Amin und die Umsetzung mit MMA führten zu der Detektion diverser Spezies in den ^{31}P -NMR-Spektren. Erfolgreich gestalteten sich lediglich die Protolysereaktionen mit den, verglichen mit oben erwähnten Protolysesubstraten, weniger aziden sekundären Aminen.



Auch mit dem sterisch sehr anspruchsvollen primären Dipp-Amin gelang die Darstellung des Bisamido-Komplexes **86**. Zudem konnte ein gemischt-substituierter Alkyl-Amido-Komplex (**87**) durch Umsetzung eines Äquivalents Amin mit **80** erhalten werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Y-Aryl- σ -Bindung von Verbindung **80**, bzw. die Bindung des Liganden an das Metall im Allgemeinen, nicht sehr stabil ist. In potentiellen Anwendungen, z. B. in der Katalyse, sollte der Ligand eine Zuschauerrolle einnehmen, während die Reaktion an den Reaktivgruppen (hier: CH_2SiMe_3 -Gruppen) stattfindet. In den durchgeführten Umsetzungen wurde jedoch deutlich, dass die Zugabe des Substrats in den meisten Fällen zu einer unkontrollierten Zersetzung des Präkursors führte.

Schließlich wurde versucht – neben Alkan- und Salzeliminierung – über die Amineliminierung einen weiteren, neuen Zugangsweg zu *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylid-Komplexen zu eröffnen. Bei den Umsetzungen des Liganden mit Silazaniden der Seltenerdmetalle, der Erdalkalimetalle sowie des Zinn und Zink wurde jedoch keine Deprotonierung beobachtet. Die kinetische Basizität der Metallpräkursoren ist nicht ausreichend.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken wurden in Kapitel II, 5.1 gegeben.

5.2 Analytische und spektroskopische Methoden

Angaben zu analytischen und spektroskopischen Methoden wurden in Kapitel II, 5.2 gegeben. Die verschiedenen Positionen des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids wurden folgendermaßen benannt:

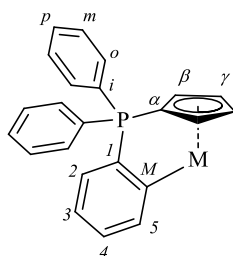
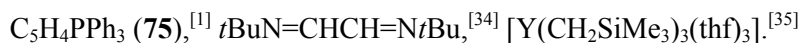


Abbildung 5: Benennung der verschiedenen Positionen des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids.

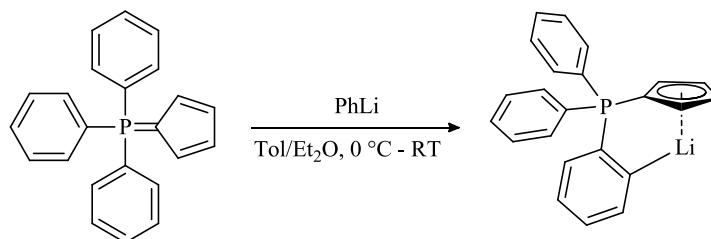
5.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt (vgl. Kapitel II, 5.3):



5.4 Metallierung des RAMIREZ-Ylids, abgewandelte Literaturvorschriften

5.4.1 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-o-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Li}]$ (76)

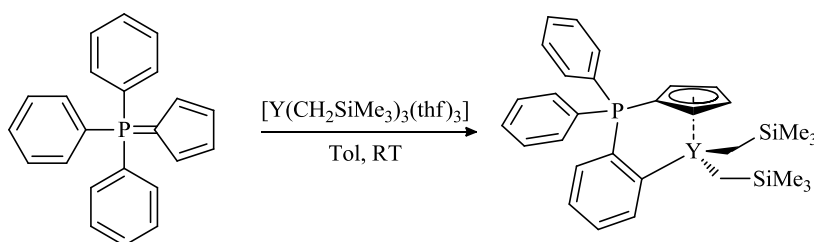


106 mg $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ (0.32 mmol, 1.0 eq) wurden in einem Gemisch aus 5 mL Toluol und 2 mL Et_2O suspendiert und bei 0 °C mit 0.20 mL PhLi-Lösung (2M in Dibutylether, 0.39 mmol, 1.2 eq) versetzt. Es wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt, woraufhin eine braunfarbene Lösung erhalten wurde. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden im Feinvakuum vollständig entfernt. Der braun-orange Rückstand wurde mit Hexan gewaschen. Es wurden 95 mg (0.27 mmol, 85%) Produkt erhalten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, Toluol/ Et_2O 5:2): $\delta = 15.1$ (s) ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit denen von THOMAS überein.^[21]

5.4.2 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{}]$ (80)



100 mg $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ (0.31 mmol, 1.0 eq) und 182 mg $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ (0.32 mmol, 1.05 eq) wurden in 8 mL Toluol bei Raumtemperatur für 24 h gerührt, woraufhin eine gelb-bräunliche Lösung erhalten wurde. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden im Feinvakuum vollständig entfernt. Der braune Rückstand wurde mit Hexan gewaschen. Es wurden 168 mg (0.28 mmol, 90%) Produkt erhalten.

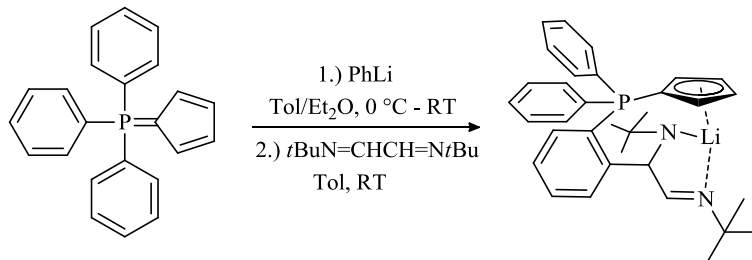
^{31}P -NMR (121.5 MHz, Toluol): $\delta = 14.1$ (d, $^3J_{\text{PY}} = 3.2$ Hz) ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit denen von THOMAS überein.^[21]

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{P}_1\text{Si}_2\text{Y}_1$, 603.73 g/mol; ber. (gef.): C 63.25 (59.88), H 6.85 (6.55).

5.5 Stabilisierung des *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylids

5.5.1 Darstellung von $[\{(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{CHN}t\text{BuLiCH=N}t\text{Bu}]$ (77)



300 mg $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ (0.91 mmol, 1.0 eq) wurden in einem Gemisch aus 3 mL Et_2O und 6 mL Toluol suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es wurden 0.55 mL PhLi (2M in $n\text{Bu}_2\text{O}$, 1.09 mmol, 1.2 eq) langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht. Die erhaltene braune Lösung wurde mit einer Lösung von 185 mg $t\text{BuN}=\text{CHCH}=\text{N}t\text{Bu}$ (1.09 mmol, 1.2 eq) in 3 mL Toluol versetzt, worauf eine Farbänderung zu tiefrot beobachtet werden konnte. Die Lösung wurde im Feinvakuum auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt und bei -30 °C auskristallisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde separiert und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 400 mg (0.80 mmol, 88%) eines orange-farbenen Feststoffs erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.05$ (s, 9H, $Nt\text{Bu}$); 1.10 (s, 9H, $Nt\text{Bu}$); 3.38 (s, 1H, $\text{NCH}_{\text{aliph.}}$); 5.80-5.88 (m, 1H, $\beta\text{-H}$); 6.39-6.46 (m, 1H, $\gamma\text{-H}$); 6.60-6.66 (m, 2H, C_6H_4); 6.66-6.73 (m, 1H, $\beta\text{-H}$); 6.73-6.80 (m, 2H, C_6H_4); 6.85-6.95 (m, 4H, $m\text{-Ph}$, $p\text{-Ph}$, $\gamma\text{-H}$); 7.03-7.10 (m, 3H, $m\text{-Ph}$, $p\text{-Ph}$); 7.63 (br s, 1H, $\text{NCH}_{\text{olef.}}$); 7.65-7.74 (m, 2H, $o\text{-Ph}$); 7.75-7.85 (m, 2H, $o\text{-Ph}$) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.4$ (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); 31.7 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); 53.0 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); 58.4 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); 79.0 (m, $\text{NCH}_{\text{aliph.}}$); 82.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 110.9$ Hz, $\alpha\text{-C}$); 104.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, $\beta\text{-C}$); 114.1

(d, $^3J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, $\gamma\text{-C}$); 124.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.7$ Hz, $i\text{-Ph}$); 128.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, $m\text{-Ph}$); 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, $m\text{-Ph}$); 131.4 (s, $p\text{-Ph}$); 131.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, $p\text{-Ph}$); 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $o\text{-Ph}$); 134.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, $o\text{-Ph}$); 135.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, $\beta\text{-C}$); 147.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, $\gamma\text{-C}$); 155.6 (s, $\text{NCH}_{\text{olef.}}$) ppm. Die Signale für C_6H_4 wurden nicht detektiert.

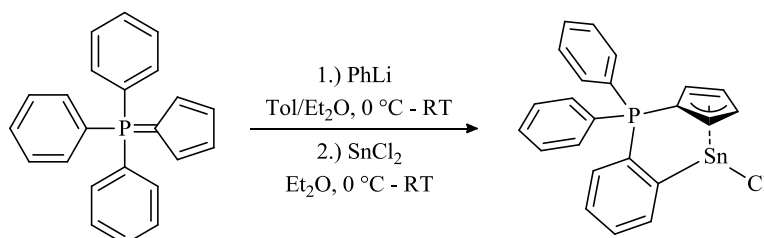
$^7\text{Li-NMR}$ (194.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.9$ (s) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.2$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{Li}_1\text{N}_2\text{P}_1$, 500.58 g/mol ; ber. (gef.): C 79.18 (77.72), H 7.65 (7.65), N 5.60 (6.38).

5.6 Darstellung von Zinn-Komplexen des RAMIREZ-Ylids

5.6.1 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^3\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnCl}]$ (78)



500 mg $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3$ (1.53 mmol, 1.0 eq) wurden in einem Gemisch aus 10 mL Toluol und 5 mL Et_2O suspendiert und bei 0 °C mit 0.92 mL PhLi -Lösung (2M in Dibutylether, 0.39 mmol, 1.2 eq) versetzt. Es wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt, woraufhin eine orange Lösung erhalten wurde. Diese wurde bei 0 °C zu einer Suspension von 290 mg SnCl_2 (1.53 mmol, 1.0 eq) in 3 mL Diethylether getropft und das Reaktionsgemisch für 12 h gerührt. Die überstehende Lösung der entstandenen Suspension wurde dekantiert und zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Über Nacht fiel ein orange-farbenes Pulver aus. Die Lösung wurde dekantiert, der Feststoff im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, mit Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 710 mg (1.48 mmol, 95%) eines beige-orange-farbenen Feststoffs erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von Toluol und Diethylether (5:2) bei -30 °C erhalten.

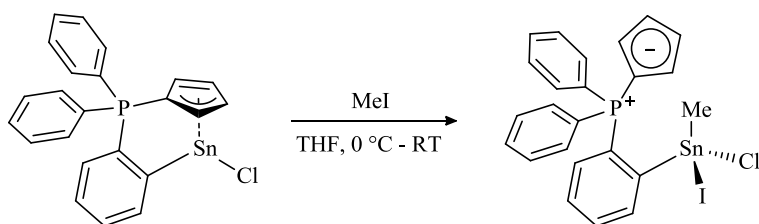
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, THF-d_8): $\delta = 6.21\text{--}6.25$ (m, 2H, $\gamma\text{-H}$); 6.75-6.80 (m, 2H, $\beta\text{-H}$); 7.27-7.36 (m, 1H, H_3); 7.50-7.74 (m, 12H, $m\text{-Ph}$, $o\text{-Ph}$, $p\text{-Ph}$, H_2 , H_4); 8.21 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, THF-d_8): $\delta = 88.0$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 107.5$ Hz, $\alpha\text{-C}$); 114.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, $\gamma\text{-C}$); 126.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, $\beta\text{-C}$); 126.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.8$ Hz, $i\text{-Ph}$); 127.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, C_3); 128.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 97.3$ Hz, C_1); 130.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, $m\text{-Ph}$); 132.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, C_4); 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.7$ Hz, C_2); 133.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $p\text{-Ph}$); 134.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, $o\text{-Ph}$); 136.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 20.4$ Hz, C_5); 191.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 30.2$ Hz, C_{Sn}) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, THF-d_8): $\delta = 14.4$ (s) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (186.5 MHz, THF-d_8): $\delta = 75.1$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Cl}_1\text{P}_1\text{Sn}_1$, 479.53 g/mol; ber. (gef.): C 57.49 (60.58), H 3.99 (4.66).

5.6.2 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^1\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnClI}]\text{Me}$ (79)

150 mg $[\{\eta^1:\eta^3\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnCl}]$ (0.31 mmol, 1.00 eq) wurden in 3 mL THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 20 μL Methyljodid (0.32 mmol, 1.04 eq) versetzt. Die rote Lösung wurde 30 min bei 0 °C und 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es wurden 194 mg (0.31 mmol, quant.) eines orange-rot-farbenen Feststoffs erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, THF- d_8): δ = 0.48 (s, 3H, Satelliten $^2J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 96.3$ Hz, $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 100.6$ Hz, CH_3), 6.39-6.44 (m, 2H, $\gamma\text{-H}$); 6.61-6.66 (m, 2H, $\beta\text{-H}$); 7.33-7.43 (m, 4H, $o\text{-Ph}$); 7.46-7.54 (m, 5H, $m\text{-Ph}$, H_2); 7.54-7.60 (m, 1H, H_3); 7.60-7.67 (m, 2H, $p\text{-Ph}$); 7.82-7.91 (m, 1H, H_4); 8.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, 1H, breite Satelliten $^3J_{\text{H}^{117/119}\text{Sn}} = 82.0$ Hz) ppm.

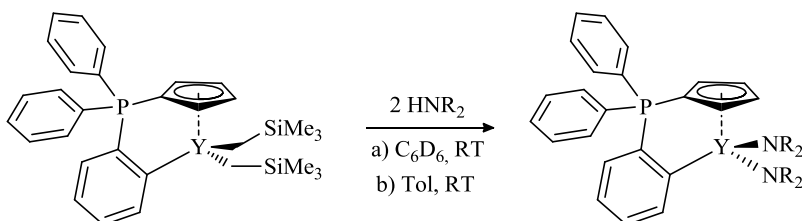
^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF- d_8): δ = 5.7 (s, CH_3); 74.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.4$ Hz, $\alpha\text{-C}$); 123.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, $\gamma\text{-C}$); 126.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.0$ Hz, $i\text{-Ph}$); 126.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, $\beta\text{-C}$); 127.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 95.0$ Hz, C_1); 131.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, C_3); 130.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, $m\text{-Ph}$); 134.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, $p\text{-Ph}$); 134.5 (s, C_4); 134.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, $o\text{-Ph}$); 135.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, C_2); 138.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, C_5); 155.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.7$ Hz, C_{Sn}) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF- d_8): δ = 23.2 (s, Satelliten mit $^{2/3}J_{\text{PSn}} = 113.1$ Hz) ppm.

^{119}Sn -NMR (186.5 MHz, THF- d_8): δ = -140 - -170 (m) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClI}_1\text{P}_1\text{Sn}_1$, 621.46 g/mol; ber. (gef.): C 46.38 (41.57), H 3.41 (3.27).

5.7 Darstellung von SEM-Amido-Komplexen des RAMIREZ-Ylids

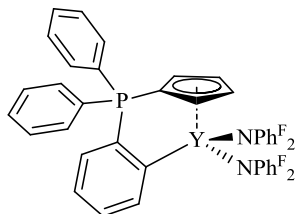


a) Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurde in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr ein Äquivalent $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ eingewogen und in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Das Rohr wurde im NMR-Abfüllstück ausgeschleust und die Probe im Gegenstrom mit zwei Äquivalenten HNR_2 versetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde in unregelmäßigen Abständen mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt.

b) Ein Äquivalent $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ wurde in Toluol gelöst und bei 0 °C mit zwei Äquivalenten HNR_2 versetzt. Bei festen Aminen wurden diese in Toluol gelöst zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und die Lösung bei RT gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie in unregelmäßigen Abständen verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wurden

flüchtige Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

5.7.1 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NPh}^{\text{F}}_2)_2\text{}]$ (81)



a) 26 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (44 μmol , 1.0 eq);
31 mg HNPh^{F}_2 (89 μmol , 2.0 eq).

Nach 1 h konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden.

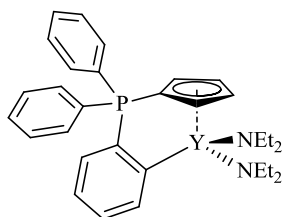
$^1\text{H-NMR}$ (400.0 MHz, C_6D_6): δ = 6.02-6.06 (m, 2H, $\beta\text{-H}$); 6.20-6.25 (m, 2H, $\gamma\text{-H}$); 6.75-6.85 (m, 2H, H_2 , H_3); 6.94-7.00 (m, 4H, $m\text{-Ph}$); 7.01-7.12 (m, 3H, H_4 , $p\text{-Ph}$); 7.24-7.32 (m, 4H, $o\text{-Ph}$); 7.81 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 1H, H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 102.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 107.0 Hz, $\alpha\text{-C}$); 117.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.8 Hz, $\gamma\text{-C}$); 120.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.5 Hz, $\beta\text{-C}$); 122.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 84.0 Hz, $i\text{-Ph}$); 126.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.9 Hz, C_3); 129.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.0 Hz, $m\text{-Ph}$); 131.0 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz, C_4); 131.6 (dd, $^3J_{\text{CY}}$ = 2.2 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 20.9 Hz, C_2); 133.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.8 Hz, $o\text{-Ph}$); 133.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, $p\text{-Ph}$); 137.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 28.9 Hz, C_5); 138.2 (m, $^1J_{\text{CF}}$ = 232.3 Hz, C_F); 139.2 (dd, $^2J_{\text{CY}}$ = 2.0 Hz, $^1J_{\text{CP}}$ = 104.1 Hz, C_1); 142.0 (m, $^1J_{\text{CF}}$ = 252.1 Hz, C_F); 142.6 (m, $^1J_{\text{CF}}$ = 251.6 Hz, C_F) ppm. C_Y und $ipso\text{-C}_\text{F}$ konnten nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.3 MHz, C_6D_6): δ = -154.7 (d, $^3J_{\text{FF}}$ = 21.4 Hz, 2F, $o\text{-F}$); -164.9 (t, $^3J_{\text{FF}}$ = 22.0 Hz, 2F, $m\text{-F}$); -170.7 (t, $^3J_{\text{FF}}$ = 21.2 Hz, 1F, $p\text{-F}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6): δ = 18.1 (s) ppm.

5.7.2 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NEt}_2)_2\text{}]$ (82)

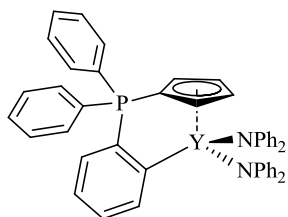


a) 30 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (51 μmol , 1.0 eq);
11 μL HNEt_2 (107 μmol , 2.1 eq).

Nach 5 h konnte vollständiger Umsatz festgestellt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.33 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 12H, NCH_2CH_3); 3.41 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 8H, NCH_2CH_3); 6.35-6.39 (m, 2H, $\beta\text{-H}$); 6.59-6.65 (m, 2H, $\gamma\text{-H}$); 6.86-6.94 (m, 4H, $m\text{-Ph}$); 6.94-6.97 (m, 1H, H_3); 6.99-7.05 (m, 2H, $p\text{-Ph}$); 7.05-7.13 (m, 1H, H_2); 7.23-7.30 (m, 1H, H_4); 7.37-7.45 (m, 4H, $o\text{-Ph}$); 8.52 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 1H, H_5) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 12.5 (s) ppm.

5.7.3 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NPh}_2\text{)}_2]$ (83)

a) 28 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (48 μmol , 1.0 eq); 17 mg HNPh₂ (100 μmol , 2.1 eq).

Nach 3 h konnte vollständiger Umsatz festgestellt werden.

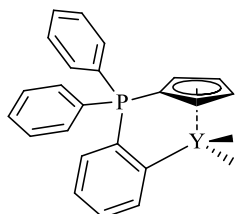
b) 150 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (0.25 mmol, 1.0 eq); 85 mg HNPh₂ (0.50 mmol, 2.0 eq), 8 mL Toluol.

Nach 12 h konnte vollständiger Umsatz festgestellt werden.

Ausbeute: 150 mg (0.20 mmol, 80%), beige-farbener Feststoff.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 5.82-5.86 (m, 2H, β -H); 6.11-6.17 (m, 2H, γ -H); 6.72-7.30 (m, 33H, Ph, H₂, H₃, H₄) 7.94 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, H₅) ppm. Der aromatische Bereich ist aufgrund der Vielzahl der Signale und der Überlagerungen (auch mit NMR-Lösungsmittel) nicht auswertbar und wird als ein Multiplett angegeben.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 14.5 (s) ppm.

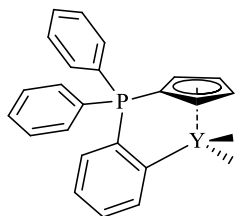
5.7.4 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(N(SiMe}_3\text{)}_2\text{)}_2]$ (84)

a) 27 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (46 μmol , 1.0 eq); 19 μL HN(SiMe₃)₂ (92 μmol , 2.0 eq).

Nach 1 d konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.09 (s, 18H, SiMe₃); 6.67-6.72 (m, 2H, β -H); 6.82-6.87 (m, 2H, γ -H); 6.87-6.95 (m, 6H, *m*-Ph, C₂, C₃); 6.97-7.04 (m, 2H, *p*-Ph); 7.26-7.34 (m, 1H, H₄); 7.41-7.50 (m, 4H, *o*-Ph); 8.60 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, H₅) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 16.2 (s) ppm.

5.7.5 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(NiPr}_2\text{)}_2]$ (85)

a) 24 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (41 μmol , 1.0 eq); 12 μL HNiPr₂ (86 μmol , 2.1 eq).

Nach 2 d konnte vollständiger Umsatz festgestellt werden.

b) 150 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$ (0.25 mmol, 1.0 eq); 88 μL HNiPr₂ (0.63 mmol, 2.5 eq), 10 mL Toluol.

Nach 24 h konnte vollständiger Umsatz festgestellt werden.

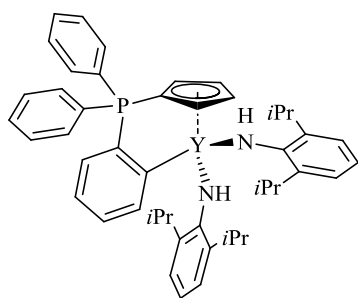
Ausbeute: 95 mg (0.15 mmol, 60%), beige-farbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 12H, NCHMeMe); 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 12H, NCHMeMe); 3.54 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 4H, NCHMe_2); 6.57-6.61 (m, 2H, $\beta\text{-H}$); 6.75-6.79 (m, 2H, $\gamma\text{-H}$); 6.85-6.93 (m, 4H, $m\text{-Ph}$); 6.93-6.96 (m, 1H, H_3); 6.97-7.02 (m, 2H, $p\text{-Ph}$); 7.02-7.05 (m, 1H, H_2); 7.25-7.32 (m, 1H, H_4); 7.38-7.47 (m, 4H, $o\text{-Ph}$); 8.57 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 1H, H_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.9 (s, NCHMeMe); 28.1 (s, NCHMeMe); 46.4 (s, NCHMe_2); 95.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 110.1 Hz, $\alpha\text{-C}$); 114.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.8 Hz, $\gamma\text{-C}$); 117.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.9 Hz, $\beta\text{-C}$); 125.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.9 Hz, C_3); 125.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 83.4 Hz, $i\text{-Ph}$); 129.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.7 Hz, $m\text{-Ph}$); 129.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 4.0 Hz, C_4); 131.1 (dd, $^3J_{\text{CY}}$ = 2.3 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 22.5 Hz, C_2); 132.8 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, $p\text{-Ph}$); 134.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.4 Hz, $o\text{-Ph}$); 137.9 (dd, $^2J_{\text{CY}}$ = 2.2 Hz, $^1J_{\text{CP}}$ = 104.6 Hz, C_1); 140.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 30.1 Hz, C_5); 200.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 53.4 Hz, C_Y) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 13.3 (s) ppm.

5.7.6 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y}(\text{NHDipp})_2\text{]} \text{ (86)}$



b) 150 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{]} \text{ (0.25 mmol, 1.0 eq); 94 } \mu\text{L HNPh}_2 \text{ (0.50 mmol, 2.0 eq), 8 mL Toluol.}$

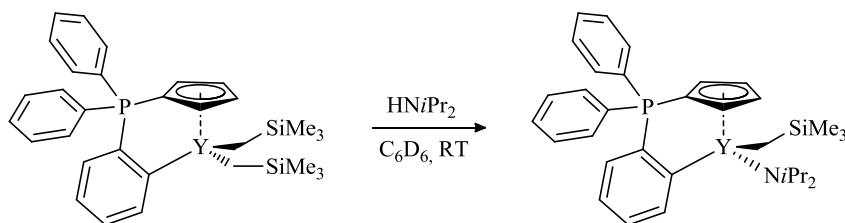
Nach 3 d konnte vollständiger Umsatz festgestellt werden.

Ausbeute: 95 mg (0.12 mmol, 48%), gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.19 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4.77 (br s, 2H, NH); 6.36-6.40 (m, 2H, $\beta\text{-H}$); 6.56-6.61 (m, 2H, $\gamma\text{-H}$); 6.80-7.58 (m, 19H, Ph , H_2 , H_3 , H_4 , C_6H_3); 8.60 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 1H, H_5) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 18.3 (s) ppm.

5.7.7 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NiPr}_2)] \text{ (87)}$



Die Reaktion erfolgte im NMR-Maßstab. Hierzu wurden in der *Glovebox* in einem NMR-Rohr 26 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{]} \text{ (44 } \mu\text{mol, 1.0 eq)}$ eingewogen und in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Das NMR-Rohr wurde im NMR-Abfüllstück ausgeschleust und die Probe im Gegenstrom mit 6 $\mu\text{L HNiPr}_2 \text{ (44 } \mu\text{mol, 1.0 eq)}$ versetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde in unregelmäßigen Abständen mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 20 min konnte ein vollständiger Umsatz festgestellt werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.65 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 3.2$ Hz, 1H, YCHH); -0.27 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $^2J_{\text{HY}} = 3.2$ Hz, 1H, YCHH); 0.34 (s, 9H, SiMe₃); 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, NCHMeMe); 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, NCHMeMe); 3.52 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, NCHMe₂); 6.35-6.40 (m, 1H, β -H); 6.54-6.61 (m, 1H, γ -H); 6.66-6.71 (m, 1H, β -H); 6.73-6.78 (m, 1H, γ -H); 6.85-6.94 (m, 6H, *m*-Ph, H₂, H₃); 6.96-7.05 (m, 2H, *p*-Ph); 7.23-7.29 (m, 1H, H₄); 7.30-7.43 (m, 4H, *o*-Ph); 8.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, H₅) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 4.9 (s, SiMe₃); 27.8 (s, NCHMeMe); 28.0 (s, NCHMeMe); 28.8 (d, $^1J_{\text{CY}} = 40.7$ Hz, YCH₂); 46.3 (s, NCHMe₂); 97.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 109.3$ Hz, α -C); 114.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, γ -C); 115.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.7$ Hz, γ -C); 117.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, β -C); 119.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, β -C); 124.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 84.0$ Hz, *i*-Ph); 125.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.0$ Hz, *i*-Ph); 125.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, C₃); 129.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, *m*-Ph); 129.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, *m*-Ph); 130.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, C₄); 131.1 (dd, $^3J_{\text{CY}} = 2.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 22.3$ Hz, C₂); 132.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, *p*-Ph); 133.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, *p*-Ph); 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, *o*-Ph); 134.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, *o*-Ph); 138.3 (dd, $^2J_{\text{CY}} = 2.0$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 104.7$ Hz, C₁); 139.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 29.7$ Hz, C₅); 198.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 51.3$ Hz, C_Y) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 13.2 (s) ppm.

6 Literatur

- ¹ a) F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488-489; b) F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1333-1333; c) F. Ramirez, S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 67-69; d) F. Ramirez, S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6167-6172.
- ² H.L. Ammon, G.L. Wheeler, P.H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- ³ G.A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5092-5094.
- ⁴ L.J. Higham, J. Muldoon, P.G. Kelly, D.M. Corr, H. Müller-Bunz, D.G. Gilheany, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8780-8785.
- ⁵ E.W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1067-1067.
- ⁶ J.C. Kotz, D.G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 425-438.
- ⁷ a) A.N. Nesmeyanov, N.E. Kolobova, V.I. Zdanovich, A.Z. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 319-321; b) V.L. Zdanovitch, N.E. Kolobova, N.I. Vasyukova, Y.S. Nekrasov, G.A. Panosyan, P.V. Petrovskii, A.Z. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 63-71.
- ⁸ a) D. Cashman, F.J. Lalor, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *32*, 351-363; b) H. Alper, R.A. Partis, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 371-382.
- ⁹ A.J. Blake, B.F.G. Johnson, S. Parsons, D.S. Shephard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 495-496.
- ¹⁰ A.J. Deeming, N.I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1875-1880.
- ¹¹ N.L. Holy, N.C. Baenziger, R.M. Flynn, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 732-733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 686-686.
- ¹² G. Tresoldi, A. Recca, P. Finocchiaro, F. Faraone, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3103-3106.
- ¹³ N.L. Holy, T.E. Nalesnik, L.T. Warfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 569-575.
- ¹⁴ B.L. Booth, K.G. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *220*, 229-237.
- ¹⁵ a) C.G. Pierpont, H.H. Downs, K. Itoh, H. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *124*, 93-101; b) M.-F. Hirai, M. Miyasaka, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1200-1205.
- ¹⁶ G. Tresoldi, F. Faraone, P. Piraino, F.A. Bottino, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 265-270.
- ¹⁷ a) N.L. Holy, N.C. Baenziger, R.M. Flynn, D.C. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7823-7824; b) N.C. Baenziger, R.M. Flynn, C.C. Swenson, N.L. Holy, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 2300-2301.
- ¹⁸ J.H. Brownie, M.C. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734-1754.
- ¹⁹ P. Kübler, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3750-3766.
- ²⁰ P. Kübler, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *767*, 165-176.

- ²¹ O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- ²² K. Korth, J. Sundermeyer, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5461-5464.
- ²³ A. Arce, Y. De Sanctis, E. Galarza, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Cryst. C* **2013**, *69*, 363-366.
- ²⁴ J.H. Brownie, M.C. Baird, H. Schmider, *Organometallics* **2007**, *26*, 1433-1443.
- ²⁵ a) H. tom Dieck, H.J. Rieger, G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 191-197; b) H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 732-735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 673-676.
- ²⁶ K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 307-326.
- ²⁷ A.J. Edwards, M.A. Paver, P.R. Raithby, M.A. Rennie, C.A. Russell, D.S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1587-1591.
- ²⁸ M. Veith, C. Mathur, V. Huch, *Organometallics* **1996**, *15*, 2858-2859.
- ²⁹ D. Stalke, M.A. Paver, D.S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 428-429.
- ³⁰ K. Dimroth, S. Berger, H. Kaletsch, *Phosphorus and Sulfur* **1981**, *10*, 305-316.
- ³¹ A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, De Gruyter, Berlin, **1995**.
- ³² E.W. Abel, D.B. Brady, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 145-149.
- ³³ K.A. Rufanov, D.M.M. Freckmann, H.-J. Kroth, S. Schutte, H. Schumann, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 533-537.
- ³⁴ J.M. Kliegman, R.K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2555-2560.
- ³⁵ K.C. Hultzs, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228-243.

V KATALYSE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	219
1.1	Hydroaminierung.....	219
1.2	Polymerisation.....	221
1.2.1	Isopren-Polymerisation.....	221
1.2.2	Styrol-Polymerisation.....	222
1.2.3	Methylmethacrylat-Polymerisation.....	223
1.2.4	Lacton-Polymerisation.....	224
2	Aufgabenstellung.....	226
3	Diskussion eigener Ergebnisse	227
3.1	Intramolekulare Hydroaminierung.....	227
3.2	Isopren-Polymerisation.....	229
3.3	Styrol-Polymerisation.....	230
3.4	Methylmethacrylat-Polymerisation.....	231
3.5	ϵ -Caprolacton-Polymerisation.....	232
4	Zusammenfassung.....	233
5	Experimenteller Teil	235
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	235
5.2	Analytische und spektroskopische Methoden.....	235
5.3	Ausgangsverbindungen.....	235
5.4	Olefinhydroaminierung.....	235
5.5	Isopren-Polymerisation.....	237
5.6	Styrol-Polymerisation.....	238
5.7	Methylmethacrylat-Polymerisation.....	238
5.8	ϵ -Caprolacton-Polymerisation.....	239
6	Literatur.....	240

V KATALYSE

1 Einleitung

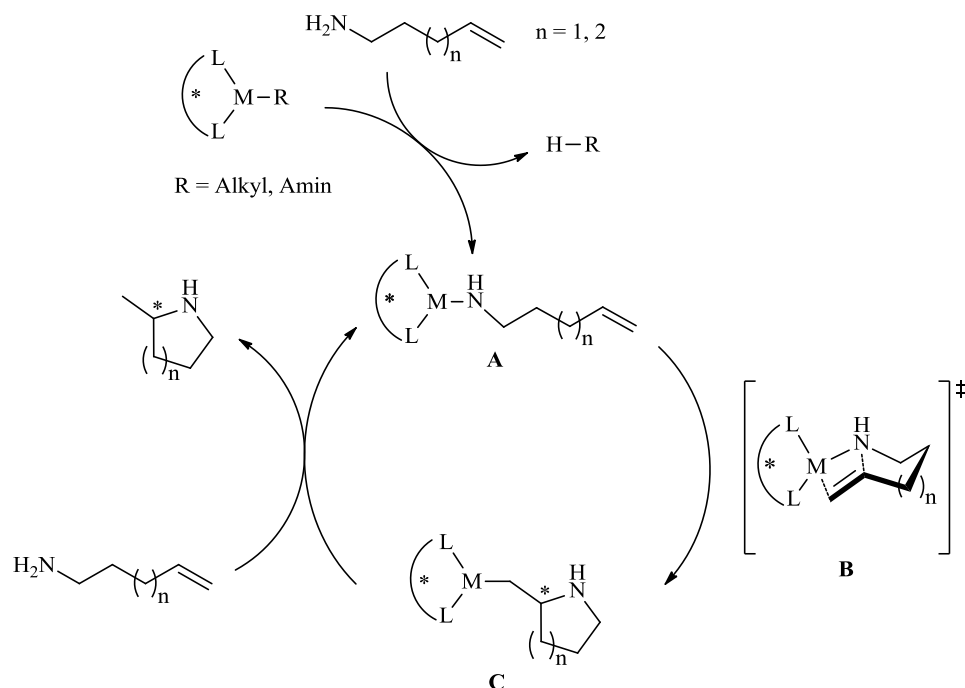
1.1 Hydroaminierung

Gesättigte *N*-Heterozyklen sind wichtige Bausteine in der organischen Chemie und Bestandteil zahlreicher biologisch aktiver Moleküle.^[1] Für den Aufbau substituierter, gesättigter *N*-Heterozyklen können verschiedene Synthesestrategien verfolgt werden, die BODE in einem Artikel von 2014 zusammenfasste.^[2] Eine prominente Zyklisierungsmethode ist die intramolekulare Hydroaminierung.

Unter Hydroaminierung wird die Addition von Aminen an Alkine oder Alkene verstanden. Obwohl die Reaktion aus thermodynamischer Sicht möglich ist, stellt die hohe Aktivierungsenergie eine Hinderung dar. Der Grund liegt in der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom des Amins und dem π -Orbital eines elektronisch nicht aktivierten Olefins.^[3,4] Da in den meisten Fällen selbst hohe Temperaturen – aufgrund der abnehmenden Reaktionsentropie im intermolekularen Fall – nicht zur Überwindung der Aktivierungsbarriere genügen, ist der Einsatz eines Katalysators unerlässlich. Dieser kann direkten Einfluss auf die Stereochemie des Produktes der Hydroaminierung ausüben, welches ein Stereozentrum in α -Position zum Stickstoffatom aufweist.

Bei der atomökonomischen, intramolekularen Variante der Hydroaminierung werden α -substituierte, zyklische Amine erhalten. Als Katalysatoren wurden Komplexe zahlreicher Metalle erfolgreich eingesetzt, wobei sich v. a. Seltenerdmetall (SEM)- und Gruppe 4-Komplexe bewährt haben. Verschiedene Übersichtsartikel, u. a. von HULTZSCH, fassen die Ergebnisse von Arbeiten zu Übergangsmetall-katalysierten asymmetrischen Hydroaminierungen zusammen.^[5,6] Besonders informativ ist eine Veröffentlichung von HANNEDOUCHE und SCHULZ aus dem Jahr 2013, die aktuelle Entwicklungen aufgreifen und Herausforderungen aufzeigen.^[7]

Im Folgenden wird der etablierte Mechanismus der SEM-katalysierten, intramolekularen Hydroaminierung nach MARKS – der diese Reaktionen als erster untersuchte – erläutert (s. Schema 1).^[8-10] Der Katalysezyklus startet mit einer N-H-Bindungsaktivierung durch einen SEM-Komplex. Unter Abspaltung der protonierten Reaktivfunktion RH wird ein Amido-Komplex (**A**) gebildet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Insertion des Olefins in die Seltenerdmetall-Amid-Bindung, die über einen viergliedrigen Übergangszustand (**B**) verläuft. Die anschließende Protonierung der Seltenerdmetall-Alkyl-Spezies (**C**) durch ein weiteres Aminmolekül regeneriert den Katalysator und ergibt das *N*-heterozyklische Produkt. Durch die Wahl eines asymmetrischen Liganden (Stereozentrum durch * gekennzeichnet) wird die Stereoinformation auf das Substrat-Amin übertragen.



Schema 1: Vereinfachter Mechanismus der SEM-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung nach MARKS.^[5]

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden CpPN-SEM-Komplexe dargestellt, für die ein alternativer Mechanismus für die intramolekulare Hydroaminierung postuliert wird.^[11] Anstelle des in Schema 1 gezeigten Ringschlusses durch Olefininsertion in die Metall-Stickstoff-Bindung wird ein, durch kinetische Studien gestützter, Mechanismus vorgeschlagen, der über den in Abbildung 1 gezeigten, sechsgliedrigen Übergangszustand verläuft. Dabei findet keine Insertion in die M-N-Bindung statt. Der nicht-insertive Mechanismus wird zudem durch den NMR-spektroskopischen Nachweis der aktiven Katalysatorspezies $[\{\text{CpPN}\}\text{M}(\text{NHR})_2]$ ($\text{M} = \text{SEM}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) – dargestellt durch die Aminolyse von $[\{\text{CpPN}\}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit zwei Äquivalenten Substrat – gestützt. Erst bei der Zugabe eines dritten Äquivalents Substrat wird die Zyklisierung beobachtet.

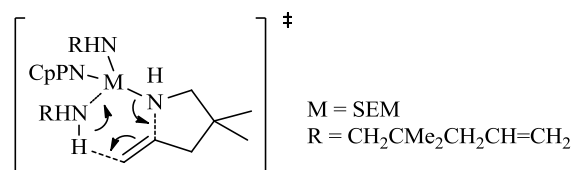


Abbildung 1: Postulierter Übergangszustand der intramolekularen Hydroaminierung mit CpPN-SEM-Komplexen.^[11]

Über die SEM-katalysierte Hydroaminierung können *N*-Heterozyklen unter milden Bedingungen in hohen Ausbeuten und enantioselektiv dargestellt werden. Allerdings wird die Anwendungsbreite durch die Inkompatibilität der Präkatalysatoren gegenüber polaren, funktionellen Gruppen stark eingeschränkt. Es wird daher vermehrt nach Katalysatoren anderer Metalle geforscht, die eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zeigen.

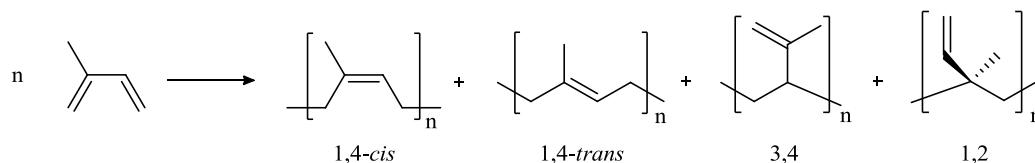
1.2 Polymerisation

Wie in der allgemeinen Einleitung (Kapitel I) bereits erwähnt, sind Polymere heutzutage unverzichtbare Werkstoffe. Die Vielfalt der Eigenschaften liegt an den unausschöpflichen Möglichkeiten der Kombination von Monomeren. Darüber hinaus können aber auch aus demselben Monomer bestehende Polymere durch unterschiedliche Molekulargewichte, Verkettungen und Kristallisationsgrade verschiedene Eigenschaften (z. B. Härte, Sprödigkeit, Elastizität oder Schmelzpunkt) besitzen. Ein wichtiges Mittel, um die Kristallinität eines Polymers zu verändern, stellt die Einflussnahme auf die Taktizität dar. Das Ziel besteht somit darin, durch geeignete Katalysatoren die Taktizität so zu beeinflussen, dass selektiv die gewünschten Eigenschaften erhalten werden. Zudem sind einheitliche Molekulargewichtsverteilungen essentiell.

Im Folgenden werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymerisationsreaktionen vorgestellt. Für weiterführende Informationen sei auf einen Übersichtsartikel von MIYAKE und CHEN verwiesen.^[12]

1.2.1 Isopren-Polymerisation

Bei der Polymerisation von Isopren können, abhängig von der Regio- und Stereoselektivität während der Polymerisation, verschiedene Polymere erhalten werden (s. Schema 2). Die Eigenschaften der verschieden verknüpften Polyisopren (PIP)-Spezies unterscheiden sich deutlich.^[13]



Schema 2: Mögliche Produkte der Polymerisation von Isopren.

Von besonderem Interesse ist 1,4-*cis*-PIP – auch als Naturkautschuk bekannt – welches aus dem Milchsaft des Kautschukbaums gewonnen werden kann.^[14] Durch Vulkanisation des Polymers mit Schwefel wird der wichtige elastomere Werkstoff Gummi erhalten. Da die hohe Nachfrage nach Elastomeren nicht annähernd durch Naturkautschuk gedeckt werden kann, wurde intensiv an Möglichkeiten geforscht, um selektiv 1,4-*cis*-PIP mit hohen Molekulargewichten zu erhalten.^[15] Industriell wird 1,4-*cis*-PIP, durch Zugabe von Lithiumorganylen, in einer anionischen Polymerisation oder mithilfe von ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren auf Basis von Neodymcarboxylat/ Ethylaluminiumchlorid hergestellt.^[16] Allerdings werden lediglich Selektivitäten von 95% - 98% erreicht.^[17] Zudem werden im Fall des ZIEGLER-NATTA-Systems hohe Polydispersitäten beobachtet. 2005 wurden von den Gruppen um HOU und OKUDA kationische SEM-Spezies vorgestellt, die die kontrollierte, stereoselektive Polymerisation von Isopren ermöglichen.^[18] Die kationische, hochreaktive Spezies wird durch Abstraktion einer Alkylgruppe durch ein Borat gebildet. So erreichte HOU die 3,4-spezifische Polymerisation von isotaktischem Isopren mit extrem hoher Regio- und Stereoselektivität unter Verwendung des Katalysatorsystems $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^\#)(\text{PHCy})\}\text{YCH}_2\text{SiMe}_3]_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.^[18a] Oftmals wird die kationische Spezies zusätzlich durch ein Aluminiumalkyl stabilisiert, wobei eine bimetallische, Alkyl-verbrückte, katalytisch aktive, kationische Spezies resultiert. Die Entdeckung der ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften kationischer SEM-Komplexe in der Isopren-

Polymerisation veranlasste diverse Gruppen auf diesem Gebiet zu forschen.^[19] Heute ist die gezielte Darstellung von verschieden verknüpftem PIP über die koordinative Polymerisation nach einem Additions-Insertions-Mechanismus prinzipiell möglich.^[20]

Unter anderem die Gruppe um CUI erzielte sehr gute Ergebnisse in der 1,4-*cis*-selektiven Polymerisation mit SEM-Pinzettenkomplexen vom CCC-, NCN- und PNP-Typ.^[21] Die eingesetzten Präkatalysatoren und Cokatalysatoren sind in Abbildung 2 dargestellt.

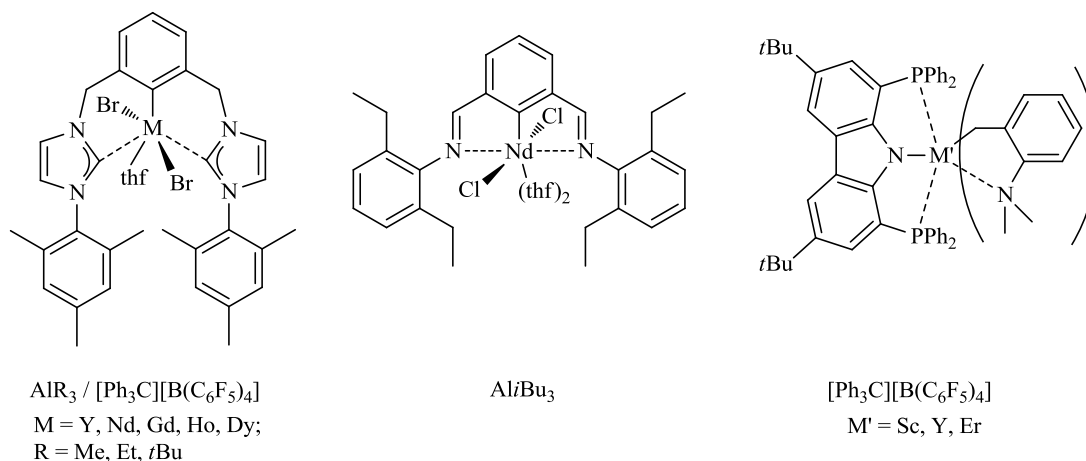


Abbildung 2: Von CUI in der 1,4-*cis*-selektiven PIP-Polymerisation eingesetzte Pinzettenkomplexe und Cokatalysatoren.^[21-23]

Die Reaktionsbedingungen der Katalyse variieren dabei bezüglich der Cokatalysatoren. So ist die Anwesenheit von zwei Cokatalysatoren, wie in den meisten Fällen beschrieben, nicht zwingend erforderlich. Mit einem NCN-Pinzetten-Präkursor des Neodyms gelingt die stereoselektive Polymerisation ohne Zugabe eines Borats.^[22] Die Isopren-Polymerisation mit SEM-Bisalkyl-PNP-Komplexen erfolgt ohne die kationische Spezies stabilisierende Aluminium-Alkyle.^[23]

In neueren Veröffentlichungen werden kationische Spezies des Typs L_2M^+ (L = Ligand, M = SEM), die aus den Präkursoren L_2MR (R = Alkyl) hervorgehen, untersucht. Dabei werden die Auswirkungen des nicht mehr vorhandenen Alkylrests, verglichen mit L_2MR^+ , auf die Initiation der Polymerisation und die Stereoselektivität beim Kettenwachstum beobachtet. Die Stereochemie kann in vielen Fällen nicht kontrolliert werden. Aktuelle Publikationen beschreiben Cp-freie Mono-Alkyl-SEM-Präkursoren, mit denen 1,4-*cis*-Selektivität erreicht wird.^[24]

1.2.2 Styrol-Polymerisation

Polystyrol (PS) ist ein thermoplastisches Polymer, welches vielseitige Anwendung findet. So kann PS zu rigiden Materialien (Lebensmittelverpackungen, etc.) oder Schäumen (z. B. Styropor®) verarbeitet werden. Oftmals werden die Eigenschaften des Polymers durch Copolymerisation mit anderen Monomeren für die entsprechenden Anforderungen optimiert.

Technisch wird Styrol in der Regel radikalisch – durch Zugabe von Radikalinitiatoren, wie Dibenzoylperoxid – polymerisiert. Die Polymerisation kann jedoch auch anionisch, kationisch und nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus durchgeführt werden. Die letztgenannte Methode ist besonders attraktiv, da die Taktizität des Polymers durch die Wahl des Katalysators kontrolliert werden kann. Ein Übersichtsartikel von der Gruppe um CARPENTIER fasst die Forschungsergebnisse

der stereospezifischen Styrol-Polymerisation mit Katalysatoren früher Übergangsmetalle (Gruppe 3 und 4) zusammen.^[25]

Vor allem Titan-Komplexe zeigten hervorragende Aktivitäten. So werden mit dem Präkatalysator CpTiCl_3 und einem Überschuss MAO als Cokatalysator quantitative Umsetzungen bei 98% Syndioselektivität erhalten.^[26] Bei dieser koordinativen Polymerisation ist der Mechanismus nicht vollständig aufgeklärt. Es wird jedoch – in Analogie zum *Cossee-Arlmann*-Mechanismus – angenommen, dass die Doppelbindung des Styrols zunächst an das elektropositive Metallzentrum $[\text{L}_n\text{M-R}]^+$ koordiniert und anschließend in die Metall-Kohlenstoff-Bindung der Reaktivfunktion inseriert.

Populäre Vertreter der weniger gut untersuchten Seltenerdmetall-Präkatalysatoren in der Styrol-Polymerisation sind die *ansa*-Metallocen-Allyl-Komplexe $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\}\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}$)^[27] und die Halbsandwich-Komplexe $[\{\text{Me}_3\text{SiCp}^\# \}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) in Verbindung mit dem Cokatalysator $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.^[28] Beide Verbindungsklassen zeigen hohe Aktivitäten und liefern syndiotaktisches PS in quantitativen Ausbeuten.

1.2.3 Methylmethacrylat-Polymerisation

Ein weiterer Vertreter der Klasse der thermoplastischen Kunststoffe ist Polymethylmethacrylat (PMMA). Aufgrund der Transparenz des Polymers ergeben sich zahlreiche Einsatzgebiete, die andere Thermoplaste nicht abdecken können. So dient PMMA beispielsweise als leichtere Alternative zu Glas und ist unter dem eingetragenen Handelsnamen Plexiglas® bekannt.

Industriell wird PMMA radikalisch hergestellt, wobei ataktisches und vollständig amorphes Polymer resultiert. Die Polymerisation kann auch anionisch erfolgen, wobei z. B. mit Alkyl-Lithium-Reagenzien in Kombination mit Organo-Aluminium-Verbindungen bei tiefen Temperaturen eine Stereokontrolle möglich ist.^[29] Deutlich eleganter ist jedoch auch hier die stereoselektive Koordinations-Polymerisation, welche die Eigenschaften für eine lebende Polymerisation erfüllt.

Erste erfolgreiche Polymerisationen wurden 1965 mit den klassischen ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren ($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$) beschrieben.^[30] In den 90er Jahren entwickelte YASUDA hoch syndiospezifische (95%) Seltenerdmetall-Katalysatoren des Typs $[(\text{Cp})_2\text{MR}]_2$, die zu PMMA hohen Molekulargewichts ($M_n > 100.000 \text{ g/mol}$) und niedriger Polydispersität (< 1.1) führen.^[31]

Die Komplexe dienen gleichzeitig als Initiator und Katalysator. Auf die Koordination des MMA-Monomers an das LEWIS-azide Metallatom folgt eine MICHAEL-Addition und es bildet sich eine Metall-Enolat-Zwischenstufe. Die wiederholte MICHAEL-Addition des Enolats an koordinierende Monomer-Moleküle führt zum Kettenwachstum.

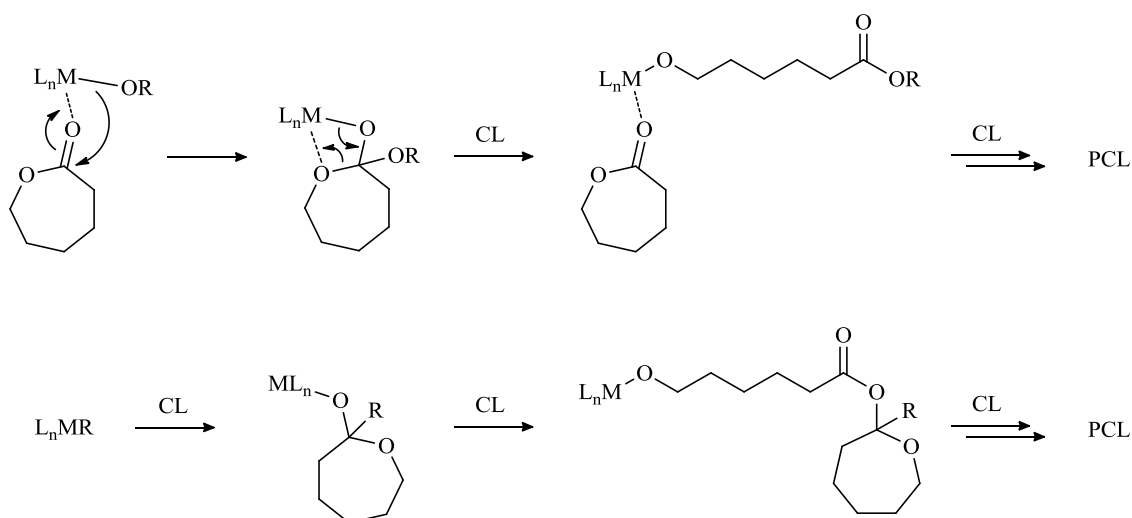
1.2.4 Lacton-Polymerisation

Bei allen Vorteilen, die Polymer-Materialien mit sich bringen, darf eine entscheidende Problematik nicht verschwiegen werden. So sind die Langlebigkeit und Stabilität von Polymeren keine ausschließlich positive Eigenschaft. Die Umwelt leidet extrem unter der Verschmutzung durch Plastikmüll. Aus diesem Grund wird intensiv an bioabbaubaren Polymeren geforscht, welche die Eigenschaft besitzen, durch biologische Hilfsmittel verlässlich und relativ schnell in natürliche Bausteine abgebaut zu werden. Besonderes Interesse gilt solchen Polymeren, welche durch Mikroorganismen in kleine Moleküle wie CO_2 oder H_2O zersetzt werden. Es gibt eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für Materialien mit solchen Eigenschaften, beispielsweise in Lebensmittelverpackungen oder Einkaufstüten sowie in der Medizin und Biotechnologie.^[32,33]

Die Bioabbaubarkeit von Polymeren ist abhängig von verschiedenen Faktoren. Eigenschaften des Polymers wie Hydrophilie, Kristallinität, Molmasse und die Mikrostruktur haben ebenso Einfluss auf die Bioabbaubarkeit wie äußere Zersetzungsbedingungen – z. B. Temperatur, Wasser- und Sauerstoffkonzentration, Lichteinstrahlung sowie pH-Wert. Damit der Abbau überhaupt möglich ist, muss das Polymerrückgrat polare Gruppen aufweisen, an denen eine Reaktion durch den Angriff von Nukleophilen stattfinden kann. Zudem sind auch enzymatische Abbaureaktionen möglich.

Ein gut erforschtes und industriell im großen Maßstab dargestelltes, bioabbaubares Polymer stellt Poly- ϵ -Caprolacton (PCL) dar. Dieser aliphatische Polyester kann durch die Polykondensation von 6-Hydroxyhexansäure erhalten werden.^[34] Allerdings werden bei dieser Polymerisationsmethode nur niedrige Molekulargewichte beobachtet. Zudem muss das bei der Reaktion entstehende Wasser kontinuierlich abgetrennt werden. Deutlich attraktiver ist die Darstellung über die Ringöffnungspolymerisation (ROP) des zyklischen Esters. Für die katalytische Reaktion werden Organokatalysatoren,^[35] Enzyme^[36] oder organometallische Katalysatoren eingesetzt. Aus der letztgenannten Katalysatorklasse wurden u. a. Metall-Alkoxide,^[37] Aluminium-Alkyle,^[38] Alkyle des Sn(IV)^[39] und Alkoxide des Sn(II)^[40] sowie ZnPh_2 ^[41] als Initiatoren beschrieben. Da der Katalysator bzw. dessen Derivate in der Regel nicht vollständig aus dem Polymer entfernt werden können, sind Komplexe cytotoxischer Metalle (z. B. Organo-Sn-Verbindungen) nicht für medizinische Anwendungen geeignet. SEM-Verbindungen hingegen sind medizinisch weitgehend unbedenklich und in der ROP von Lactonen hoch aktiv.^[42] Auch in der eigenen Arbeitsgruppe wurden SEM-Verbindungen verschiedener Ligandsysteme bereits erfolgreich in der Katalyse der ROP von ϵ -Caprolacton eingesetzt.^[43]

In Schema 3 ist der allgemeine Mechanismus der SEM-katalysierten ROP von ϵ -Caprolacton dargestellt. Die Polymerisation verläuft nach einem Koordinations-Insertions-Mechanismus.^[44] Dabei unterscheidet sich der Initiierungsschritt bei Alkoxy- und Alkyl-Initiatoren.



Schema 3: Mechanismus der ROP von ϵ -Caprolacton (CL) mit SEM-Alkoxy- (oben) und SEM-Alkyl-Initiatoren (unten).

Im Fall der Alkoxy-Initiatoren findet zunächst eine Präkoordination des Carbonylsauerstoffatoms des Lactons an das Metallzentrum statt. Anschließend greift das Alkoholatanion des Präkatalysators an das Carbonyl-Kohlenstoffatom an. Der entstandene metallierte Orthoester reagiert unter Spaltung der O-Acyl-M-Bindung und generiert das aktive Kettenende. Dabei findet sich die Alkoxy-Gruppe des Präkatalysators in der terminalen Esterfunktion wieder. Das Kettenwachstum erfolgt durch wiederholte Koordination, Übertragung des aktiven Kettenendes und O-Acyl-Spaltung.

Bei Alkyl-Initiatoren greift der nukleophile Alkylrest direkt am Carbonyl-Kohlenstoffatom an. Im ersten Schritt findet keine Ringöffnung statt und das aktive Kettenende beinhaltet das gebildete Acetal. Das Kettenwachstum erfolgt, wie bei Alkoxy-Initiatoren, durch wiederholte Insertion der C=O-Bindung weiterer Monomer-Moleküle in die M-O-Bindung unter Ringöffnung.

Aufgrund des nukleophilen Angriffs im ersten Schritt kann die Polymerisation als pseudo-anionisch beschrieben werden. Formal wird zunächst eine anionische Spezies gebildet und das Kettenwachstum erfolgt durch Übertragung des anionischen Kettenendes. Die negative Ladung wird durch das Metallkation kompensiert, welches als Koordinationsstelle dient. Entsprechend sind oftmals die Bedingungen für eine lebende Polymerisation erfüllt, sodass Polydispersitäten nahe eins realisiert werden können.

2 Aufgabenstellung

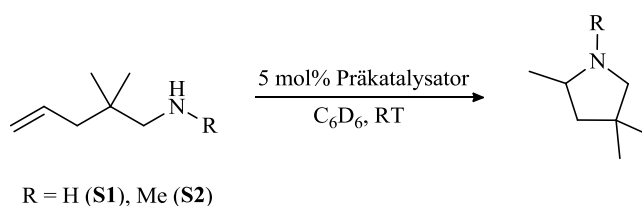
Die intramolekulare Hydroaminierung stellt einen atomökonomischen Zugangsweg für Stickstoff-Heterozyklen dar, welche als Bausteine in der organischen Chemie Verwendung finden. Da sich Organo-Seltenerdmetall (SEM)-Präkursoren als Katalysatoren für die stereoselektive Zyklisierung etabliert haben, sollte die katalytische Aktivität ausgewählter, in dieser Arbeit dargestellter, SEM-Komplexe der verschiedenen Ligandsysteme in Modellreaktionen mit primären und sekundären Aminoalkenen evaluiert werden.

Des Weiteren sollten Katalyse-Versuche im Bereich ausgewählter Polymerisationsreaktionen durchgeführt werden. Auch auf diesem Gebiet haben sich Komplexe der Seltenerdmetalle bewährt und stehen, nicht zuletzt aufgrund ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit, im Fokus zahlreicher Forschungsprojekte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten SEM-Komplexe der drei verschiedenen Ligandsysteme auf ihr katalytisches Potential in der Polymerisation von Isopren, Styrol, Methylmethacrylat und ϵ -Caprolacton untersucht werden.

3 Diskussion eigener Ergebnisse

3.1 Intramolekulare Hydroaminierung

Für grundlegende Versuche zur Eignung der dargestellten Komplexe als Katalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung wurden ausgewählte Seltenerdmetall-Komplexe der in den Kapiteln II-IV vorgestellten Ligandklassen getestet. Als Modellsubstrate dienten 1-Amino-2,2-dimethylpent-4-en (**S1**) und 1-(*N*-Methylamino)-2,2-dimethylpent-4-en (**S2**), welche aufgrund der β -ständigen geminalen Methylgruppen einen ausgeprägten THORPE-INGOLD- sowie *gem*-Dialkyl-Effekt aufweisen und somit für den Ringschluss prädestiniert sind.^[45]



Schema 4: Katalytische intramolekulare Hydroaminierung.

Die Reaktionen erfolgten im NMR-Maßstab, wobei die Präkatalysatoren mit dem internen Standard Ferrocen in C_6D_6 vorgelegt und anschließend mit dem Substrat versetzt wurden. Es wurde stets bei Raumtemperatur mit einer Präkatalysatorkonzentration von 5 mol%, bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge des Amins, gearbeitet; die Proben wurden mittels 1H -NMR-Spektroskopie in unregelmäßigen Zeitabständen untersucht. Der Umsatz wurde durch die Integration des zunehmenden Signals der α -Methylgruppe des Pyrrolidin-Derivats relativ zum internen Standard verfolgt. Die Ergebnisse der Katalyse-Versuche sind in Tabelle 1 und die drei untersuchten Präkatalysatoren in Abbildung 3 gezeigt.

Tabelle 1: Ergebnisse der katalytischen intramolekularen Hydroaminierung
($n_{Kat}/n_{Amin} = 1:20$, 25 °C, C_6D_6).

Präkatalysator	Substrat	t	Umsatz (%)
$[\{Me_2P(Cp^{\#})_2\} Yb(N(SiMe_3)_2)]$ (26)	S1	60 min	ca. 90 ^a
$[\{Me_2P(Cp^{\#})_2\} Yb(N(SiMe_3)_2)]$ (26)	S2	3 d	0
$[\{ \eta^3-C(P(C_6H_4)Ph_2)_2 \} Y(CH_2SiMe_3)(thf)_2]$ (45)	S1	180 min	37
$[\{ \eta^3-C(P(C_6H_4)Ph_2)_2 \} Y(CH_2SiMe_3)(thf)_2]$ (45)	S2	15 min	95
$[\{ \eta^1:\eta^5-o-(C_6H_4)(C_5H_4)PPh_2 \} Y(CH_2SiMe_3)_2]$ (80)	S1	3 d	62
$[\{ \eta^1:\eta^5-o-(C_6H_4)(C_5H_4)PPh_2 \} Y(CH_2SiMe_3)_2]$ (80)	S2	15 min	Quant.

^a Der Umsatz konnte aufgrund breiter Signale im 1H -NMR-Spektrum, bedingt durch die mäßige Löslichkeit des Präkatalysators, nur abgeschätzt werden.

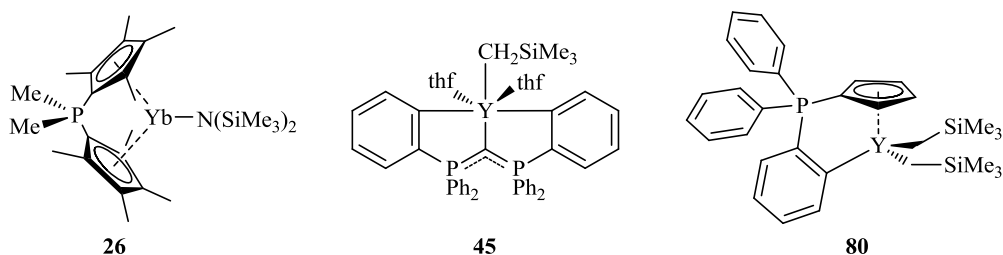


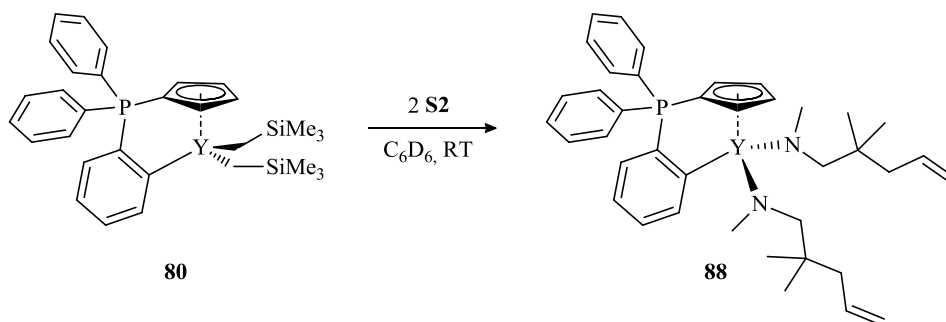
Abbildung 3: In katalytischen Reaktionen getestete Präkatalysatoren.

Der CpPCp-Yb(II)-Amido-Komplex **26** zeigte katalytische Aktivität bei der Reaktion mit dem primären Amin **S1**. Nach 60 min wurde ein Umsatz von ca. 90% beobachtet. Allerdings ist die Löslichkeit des Komplexes in C_6D_6 nur mäßig, sodass die Reaktion in einem polareren Lösungsmittel, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, wiederholt werden sollte. Zu stark polare Lösungsmittel sollten jedoch vermieden werden, da diese den Katalysator, durch Koordination an das Metallzentrum, deaktivieren können.

Die Reaktion mit dem sekundären Amin **S2** zeigte hingegen keine Umsetzung. Selbst nach einer Reaktionszeit von drei Tagen liegen die Reaktanden unverändert nebeneinander vor. Offensichtlich ist die N-H-Azidität des sekundärenamins zu gering, um im ersten Schritt des Katalysezyklus Hexamethyldisilazan abzuspalten und einen Substrat-Komplex zu bilden.

Der Y-Alkyl-Pinza-Komplex **45** zeigte bei der Reaktion mit dem primären Substrat **S1** einen Umsatz von 37% nach drei Stunden, während mit dem sekundären Substrat **S2** annähernd quantitativer Umsatz nach 15 Minuten erzielt wurde. Der geringe Umsatz im ersten Fall wird dabei auf die langsame Zersetzung des Präkatalysators infolge einer Protonierung durch das azide, primäre Amin zurückgeführt. Die Instabilität der SEM-Alkyl-Komplexe des *ortho*-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans gegenüber primären Aminen wurde bereits in Kapitel III, 3.10 beobachtet.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem Y-Bisalkyl-Komplex des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids (**80**) erhalten. Auch hier zeigt die Reaktion mit dem primären Amin **S1**, aufgrund der Empfindlichkeit des Präkatalysators gegenüber aziden Protonen, lediglich einen Umsatz von 62%. Hingegen liefert die analoge Umsetzung mit **S2** bereits nach 15 Minuten das Pyrrolidin-Derivat in quantitativer Ausbeute. Der erste Reaktionsschritt des Katalysezyklus konnte durch die schnelle, selektive Bildung von **88** bei der Umsetzung von **80** mit zwei Äquivalenten **S2** unter Eliminierung von zwei Äquivalenten SiMe_4 belegt werden (s. Schema 5).

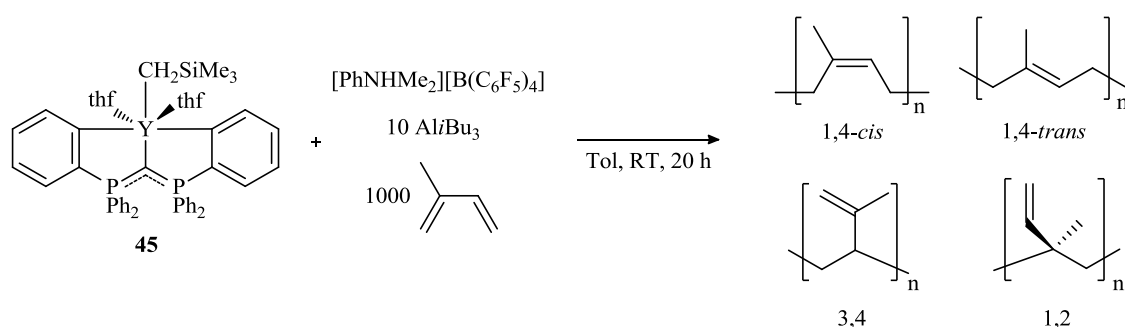
Schema 5: Darstellung eines Y-Diamidoalken-Komplexes des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids (**88**).

Während der Substratkomplex **88** bei Raumtemperatur keine Zyklisierungsreaktion eingeht, erfolgt bei Zugabe weiterer Äquivalente Substrat die Bildung des Pyrrolidin-Derivats. Diese Beobachtungen unterstützen den von HANGALY beschriebenen, nicht-insertiven Zyklisierungs-Mechanismus.^[11]

Die durchgeführten Testreaktionen belegen, dass die Verbindungen **26**, **45** und **80** katalytische Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung aufweisen. Die Vergleichbarkeit mit etablierten Präkatalysatoren ist aufgrund unterschiedlicher Substratkonzentrationen nicht möglich. Zudem ist das kinetische Profil der durchgeführten Katalysereaktionen nicht bekannt. Um dieses, sowie katalytische Kennzahlen (*Turnover Frequency*, *Turnover Number*) zu bestimmen, sollten zeitabhängige Messreihen durchgeführt werden. Ebenfalls interessant wäre die Untersuchung des Umsatzes pro Zeit bei der Variation des Metallzentrums.

3.2 Isopren-Polymerisation

Bei den Versuchen zur kationischen Polymerisation von Isopren (IP) wurde, neben der generellen katalytischen Aktivität der eingesetzten Komplexe als Präkatalysatoren, der Einfluss der Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden auf die Ausbeute und die Mikrostruktur des Polyisoprens untersucht. Dabei wurden Präkatalysator **45**, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{Al}i\text{Bu}_3$ und Isopren im Verhältnis 1:1:10:1000 eingesetzt.



Schema 6: Reaktanden, Reaktionsbedingungen und mögliche Produkte der Polymerisation von Isopren.

Die Polymerisationsreaktionen wurden stets in Toluol (10 mL Gesamtvolumen) bei Raumtemperatur mit einer Reaktionszeit von 20 Stunden durchgeführt. Folgende Reihenfolgen der Zugabe der Reaktanden wurden untersucht:

- A) 1. Isopren, 2. $\text{Al}i\text{Bu}_3$, 3. Kationische Spezies (**73**) (Präkatalysator (**45**) + $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$).
- B) 1. Präkatalysator (**45**), 2. $\text{Al}i\text{Bu}_3$, 3. $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 4. Isopren.
- C) 1. Präkatalysator (**45**), 2. $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 3. $\text{Al}i\text{Bu}_3$, 4. Isopren.

Die Ergebnisse der Isoprenpolymerisation nach der Aufarbeitung sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Isoprenpolymerisation ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{IP}} = 1:1000$).

Variante	Ausbeute (%)	1,4- <i>cis</i> (%)	1,4- <i>trans</i> (%)	3,4 (%)	1,2 (%)
A)	0	-	-	-	-
B)	66	50	22	28	0
C)	84	47	28	25	0

Die Anteile an verschiedenen verknüpftem Polyisopren wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (anhand des Integrals der sp^2 -gebundenen Methylgruppe) bestimmt.^[43b] Während die charakteristische Methylgruppe des 1,2-Polyisoprens bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.9$ ppm erscheint, zeigen die weiteren Isomere überlagerte Signale im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 1.5$ -1.6 ppm.^[46] Durch Linienformanalysen mit dem Programm MestReC^[47] konnten die einzelnen Integrale ermittelt werden.

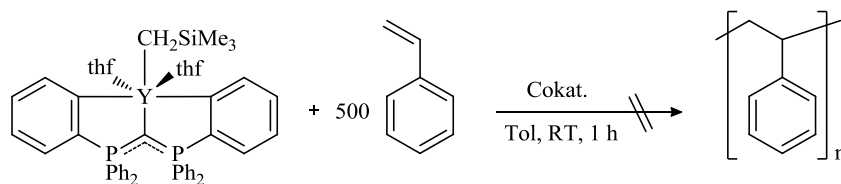
Bei Variante **A**), in der Isopren mit $\text{Al}i\text{Bu}_3$ vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe der generierten kationischen Spezies gestartet wurde, konnte keine Umsetzung festgestellt werden. Durch das Rühren des *Scavengers* $\text{Al}i\text{Bu}_3$ mit dem Monomer sollten vor der Zugabe der reaktiven kationischen Spezies letzte Spuren von Wasser eliminiert werden. Warum kein Polymer erhalten wurde, bleibt unklar.

Hingegen führten die Varianten **B**) und **C**), in denen zunächst die katalytisch aktive Spezies generiert wird (vgl. Kapitel III, 3.10) und die Reaktion durch Zugabe von Isopren startet, zur Bildung von Polyisopren in moderaten bis guten Ausbeuten von 66% und 84%. Dabei wird bei beiden Varianten eine ähnliche Verteilung der Isomere des Polymers beobachtet. Das 1,4-*cis*-PI stellt mit 50% das Hauptprodukt dar, während 1,4-*trans*- und 3,4-PI zu jeweils ca. 25% detektiert werden. Die 1,2-verknüpfte Form wurde in keiner Reaktion erhalten. Aufgrund der geringen Selektivität kann der untersuchte Präkatalysator **45** nicht mit etablierten SEM-Komplexen in Konkurrenz treten.

Die Umsetzung der kationischen Spezies mit Isopren ohne den Zusatz von $\text{Al}i\text{Bu}_3$ führte zu keiner Polymerbildung.

3.3 Styrol-Polymerisation

Für die kationische Polymerisation von Styrol wurde der Y-Alkyl-Komplex **45** mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in die kationische Spezies **73** überführt (vgl. Kapitel III, 3.10) und mit 500 Äquivalenten Styrol versetzt. In einem weiteren Versuch wurden zusätzlich fünf Äquivalente $\text{Al}i\text{Bu}_3$ zur Stabilisierung der kationischen Spezies und als *Scavenger* beigefügt. In einer Blindprobe wurde der Präkatalysator (**45**) ohne Cokatalysatoren mit dem Monomer umgesetzt.



Schema 7: Reaktanden und Reaktionsbedingungen für den Versuch der Polymerisation von Styrol.

Die Reaktionen wurden in Toluol bei Raumtemperatur mit einer Reaktionszeit von einer Stunde durchgeführt. Die Ergebnisse nach der Aufarbeitung sind in Tabelle 3 dargestellt.

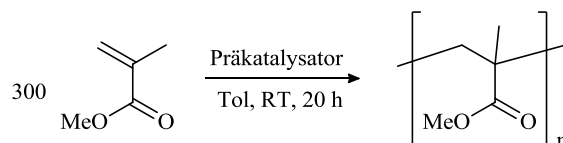
Tabelle 3: Eingesetzte Stoffmengen und Ergebnisse der Styrol-Polymerisationen.

45	Borat	Al <i>i</i> Bu ₃	Styrol	Ausbeute (%)
1 eq	-	-	500 eq	0
1 eq	1 eq	-	500 eq	3
1 eq	1 eq	5 eq	500 eq	1

In den Versuchen zur Polymerisation von Styrol wurden lediglich Spuren von Polymer erhalten. Der typische Koordinations-Insertions-Mechanismus, nach dem die Styrol-Polymerisation ablaufen sollte, beinhaltet die Insertion des Monomers in eine M-C- σ -Bindung einer Reaktivfunktion. Nach der Bildung der kationischen Spezies kann die Insertion im vorliegenden Fall ausschließlich in eine M-C-Bindung des Pinzettenliganden erfolgen. Falls diese Insertion stattgefunden hat, könnte eine Zersetzung des Katalysator-Komplexes die nicht vorhandene katalytische Aktivität erklären.

3.4 Methylmethacrylat-Polymerisation

Die in Abbildung 3 gezeigten Komplexe wurden in der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) getestet. Dafür wurden die Präkatalysatoren vorgelegt und mit 300 Äquivalenten MMA versetzt.



Schema 8: Reaktanden und Reaktionsbedingungen für die Polymerisation von MMA.

Die Reaktionen wurden in Toluol bei Raumtemperatur mit einer Reaktionszeit von 20 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse nach der Aufarbeitung sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Taktizitäten wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei dienten die Signale der α -Methylgruppen der Diaden als Charakteristika, deren Integrale verglichen wurden.^[48]

Tabelle 4: Ergebnisse der Polymerisation von Methylmethacrylat ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{MMA}} = 1:300$).

Präkatalysator	Ausbeute (%)	Taktizität (mm/mr/rr) (%)
[{Me ₂ P(Cp [#]) ₂ } Yb(N(SiMe ₃) ₂)] (26)	18	25/28/47
[{ η^3 -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } Y(CH ₂ SiMe ₃)(thf) ₂] (45)	15	9/26/65
[{ η^1 : η^5 - <i>o</i> -(C ₆ H ₄)(C ₅ H ₄)PPh ₂ } Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (80)	9	24/29/47

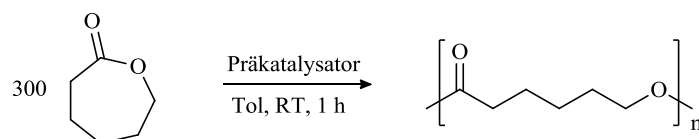
m: *meso*, r: racemisch; mm: isotaktische, mr: ataktische, rr: syndiotaktische Diade.

Die eingesetzten Präkatalysatoren der verschiedenen Ligandsysteme zeigen eine sehr geringe Aktivität in der Polymerisation von MMA. Die beste Ausbeute (18%) wird von dem CpPCp-Komplex **26** erzielt. Auch die beobachteten Taktizitäten der Polymere zeigen keine selektive Polymerbildung. Es ist jedoch bei allen Reaktionen eine Bevorzugung für die Bildung des syndiotaktischen PMMAs zu

erkennen. Die höchste Syndioselektivität (65%) wird mit Pinzettenkomplex **45** erzielt. Im Allgemeinen sind die Ergebnisse jedoch unbefriedigend.

3.5 ϵ -Caprolacton-Polymerisation

Die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton wurde durch Umsetzung der Pinzettenkomplexe $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Sc}$ (**44**), Y (**45**), Lu (**46**)) mit 300 Äquivalenten Monomer untersucht. Zudem wurden die solvatisierten SEM-Trisalkyl-Komplexe $[\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) getestet.



Schema 9: Reaktanden und Reaktionsbedingungen für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton.

Die Reaktionen wurden in Toluol bei Raumtemperatur mit einer Reaktionszeit von einer Stunde durchgeführt. Während der Reaktion wurde ein Anstieg der Viskosität der Reaktionslösung festgestellt. Die Ausbeuten nach der Aufarbeitung sind in Tabelle 5 dargestellt.

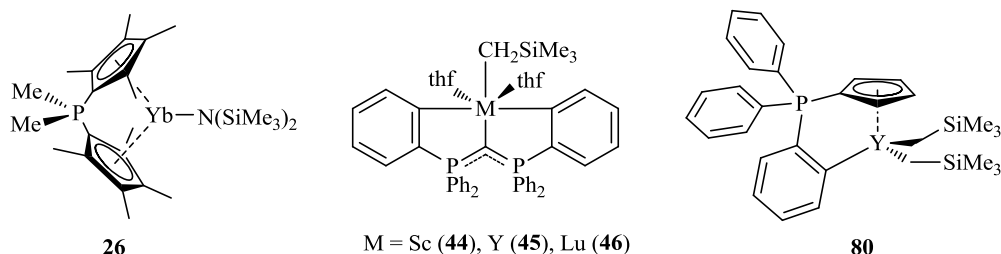
Tabelle 5: Ausbeuten bei der Polymerisation von ϵ -Caprolacton ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{CL}} = 1:300$).

Präkatalysator	Ausbeute (%)
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (44)	87
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (45)	85
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (46)	93
$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$	100
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$	95
$[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$	84

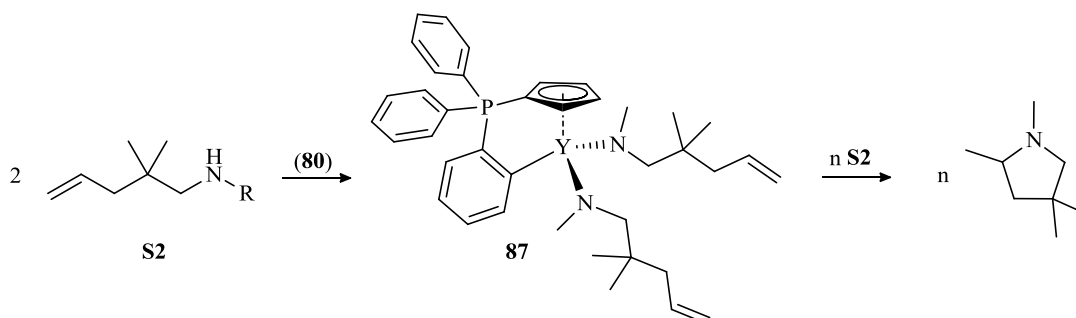
Wie für Organo-Seltenerdmetall-Komplexe üblich, wurde eine hohe katalytische Aktivität der Präkatalysatoren in der ROP von ϵ -Caprolacton mit Ausbeuten $> 84\%$ beobachtet. Dabei zeigten die Tris-Alkyle, mit Ausnahmen von $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$, eine höhere Aktivität als die dargestellten Pinzetten-Alkyl-Komplexe mit gleichem Metallatom. Eine Abhängigkeit der erzielten Ausbeuten von dem Radius des Zentralatoms kann nicht festgestellt werden.

4 Zusammenfassung

Die gezeigten SEM-Komplexe der in dieser Arbeit untersuchten Ligandsysteme wurden in verschiedenen katalytischen Reaktionen getestet.

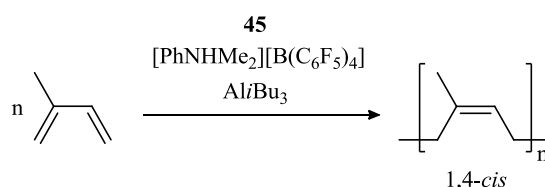


Alle Komplexe zeigen hohe katalytische Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen. Der Yb(II)-Präkatalysator reagiert jedoch nur mit dem primären Amin (**S1**). Die Azidität des Substrats mit sekundärer Amin-Funktion (**S2**) ist nicht ausreichend, um die katalytisch aktive Spezies zu generieren. Die Y-Komplexe **45** und **80** liefern den Stickstoff-Heterozyklus mit tertiärem Amin in annähernd quantitativen Ausbeuten bereits nach 15 Minuten Reaktionszeit. Bei den Umsetzungen mit Substrat **S1** wird hingegen ein deutlich schlechterer Umsatz beobachtet. Der Grund liegt vermutlich in der Zersetzung des Katalysators infolge der Protonierung durch das azidere, primäre Amin.



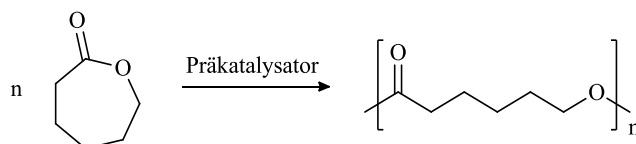
Im Fall von Komplex **80** konnte durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten des sekundären Aminoalkens **S2** die selektive Bildung des Substratkomplexes **87** nachgewiesen werden, was auf einen nicht-insertiven Zyklisierungs-Mechanismus schließen lässt. Bei der Zugabe weiterer Äquivalente des Substrats **S2** wurde der Ringschluss zum Pyrrolidin-Derivat beobachtet.

Es konnte gezeigt werden, dass der Präkatalysator-Komplex **45** nach der Aktivierung durch die Cokatalysatoren $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Al}i\text{Bu}_3$ die Polymerisation von Isopren katalysiert. Die zunächst gebildete kationische Spezies **73** wurde durch $\text{Al}i\text{Bu}_3$ stabilisiert und die Reaktion durch Zugabe von Isopren gestartet, wobei eine Ausbeute von 84% erzielt werden konnte. Die Untersuchung der Mikrostruktur zeigte eine Bevorzugung des 1,4-*cis*-verknüpften Polyisoprens, welches zu 50% erhalten wurde.



Versuche zur kationischen Polymerisation von Styrol mit Pinzettenkomplex **45** und Cokatalysatoren zeigten keine Umsetzung. In der MMA-Polymerisation zeigten die Präkatalysatoren **26**, **45** und **80** nur eine geringe Aktivität (Ausbeuten < 18%) bei schlechten Stereoselektivitäten.

In der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton wurden die Präkatalysatoren [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂]₂M(CH₂SiMe₃)(thf)₂] (M = Sc (**44**), Y (**45**), Lu (**46**)) und deren Trisalkyl-Vorläufer [M(CH₂SiMe₃)₃(thf)_n] untersucht. Dabei wurden hohe katalytische Aktivitäten von > 84% festgestellt. Mit Ausnahme der Lutetium-Komplexe zeigten die Trisalkyle höhere Ausbeuten als die entsprechenden Pinzettenkomplexe gleichen Metallatoms.



Es konnte gezeigt werden, dass die getesteten Verbindungen grundsätzlich als Präkatalysatoren für die Katalyse der intramolekularen Hydroaminierung, der Isopren-Polymerisation und der ϵ -CL-Polymerisation geeignet sind. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollten weitere Versuche durchgeführt werden, um z. B., im Fall der Hydroaminierung, die Kinetik der Zyklisierung zu untersuchen. In Bezug auf die Polymerisationsreaktionen sollte weitere Polymer-Analytik angestrebt werden, da keine Molekulargewichte und Polydispersitäten ermittelt werden konnten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken wurden in Kapitel II, 5.1 gegeben.

Die Polymerisationsreaktionen wurden, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, stets in breiten Zentrifugenschlenk-Kolben (\varnothing : 4 cm) der Fa. NORMAG durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit 500 Umdrehungen pro Minute mit einem 2 cm langen Rührfisch gerührt.

5.2 Analytische und spektroskopische Methoden

Angaben zu analytischen und spektroskopischen Methoden wurden in Kapitel II, 5.2 gegeben.

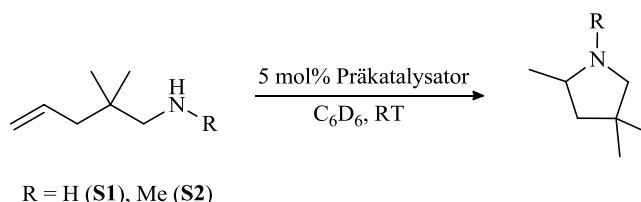
5.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt (vgl. Kapitel II, 5.3):

1-Amino-2,2-dimethylpent-4-en, 1-(*N*-Methylamino)-2,2-dimethylpent-4-en.^[49]

Die Monomere wurden nach Standardmethoden von Inhibitoren befreit und getrocknet.^[50] Isopren und Styrol wurden anschließend bei -80 °C und MMA unter Lichtausschluss bei -30 °C gelagert.

5.4 Olefinhydroaminierung



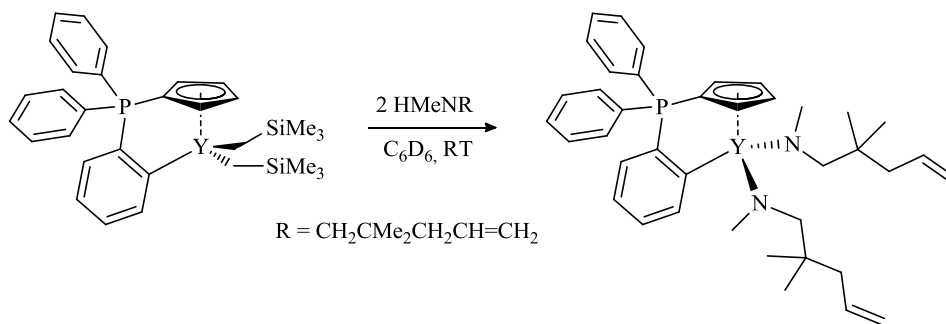
Allgemeine Durchführung: In der *Glovebox* wurden in einem NMR-Röhrchen 5 mol% Präkatalysator (30 μ mol, 1.0 eq) mit 8 mg Ferrocen (43 μ mol, 1.4 eq) als internem Standard eingewogen und in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Das Röhrchen wurde im NMR-Abfüllstück ausgeschleust und die Probe im Gegenstrom mit 100 μ L Substrat (0.6 mmol, 20.0 eq) versetzt. Die Probe wurde anschließend mittels 1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Der Umsatz wurde durch die Integration des zunehmenden Signals der α -Methylgruppe des Pyrrolidin-Derivats (δ_H = 1.05 ppm, d, $^3J_{HH}$ = 6.2 Hz in C_6D_6), relativ zum internen Standard (δ_H = 4.00 ppm in C_6D_6), verfolgt.

Ergebnisse der katalytischen intramolekularen Hydroaminierung ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{Amin}} = 1:20$, 25 °C, C_6D_6).

Präkatalysator	Substrat	t	Umsatz (%)
$[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (26)	S1	60 min	ca. 90 ^a
$[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (26)	S2	3 d	0
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (45)	S1	180 min	37
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (45)	S2	15 min	95
$[\{\eta^1:\eta^5\text{-o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (80)	S1	3 d	62
$[\{\eta^1:\eta^5\text{-o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (80)	S2	15 min	Quant.

^a Der Umsatz konnte aufgrund breiter Signale im ^1H -NMR-Spektrum, bedingt durch die mäßige Löslichkeit des Präkatalysators, nur abgeschätzt werden.

Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^5\text{-o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\text{Y}(\text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$ (**87**)

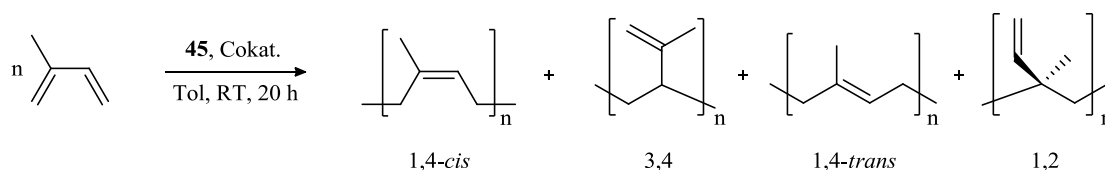


In der *Glovebox* wurden in einem NMR-Röhrchen 18 mg $[\{\eta^1:\eta^5\text{-o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (30 μmol , 1.0 eq) eingewogen und in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Das Röhrchen wurde im NMR-Abfüllstück ausgeschleust und die Probe im Gegenstrom mit 10 μL $\text{HMeNCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (60 μmol , 2.0 eq) versetzt. Die Probe wurde anschließend mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Bereits bei der ersten Messung, unmittelbar nach der Präparation der Probe, konnte die Bildung von **87** festgestellt werden.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.07$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 12H, $\text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 2.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, $\text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.00 (m, 4H, $\text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.21 (s, 6H, $\text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.07-5.16 (m, 4H, $\text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.97-6.13 (m, 2H, $\text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.34-6.38 (m, 2H, $\beta\text{-H}$); 6.62-6.67 (m, 2H, $\gamma\text{-H}$); 6.88-6.95 (m, 4H, *m*-Ph); 6.95-6.99 (m, 1H, H_3); 6.99-7.05 (m, 2H, *p*-Ph); 7.05-7.11 (m, 1H, H_2); 7.25-7.31 (m, 1H, H_4); 7.34-7.43 (m, 4H, *o*-Ph); 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, H_5) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.5$ (s) ppm.

5.5 Isopren-Polymerisation



In der *Glovebox* wurden 8.55 mg [$\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2$] (**45**) (10 μmol , 1 eq) und 8.02 mg $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10 μmol , 1 eq) abgewogen. 0.29 mL einer $\text{Al}i\text{Bu}_3$ -Lösung (0.348 M in Toluol, 100 μmol , 10 eq) und 1 mL Isopren (10 mmol, 1000 eq) sowie 8.7 mL Toluol wurden an der Schlenk-Line zugegeben. Es wurden verschiedene Reihenfolgen der Zugabe der Reaktanden untersucht:

- A) 1. Isopren, 2. $\text{Al}i\text{Bu}_3$, 3. Kationische Spezies (Präkatalysator + $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$).
 B) 1. Präkatalysator, 2. $\text{Al}i\text{Bu}_3$, 3. $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 4. Isopren.
 C) 1. Präkatalysator, 2. $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 3. $\text{Al}i\text{Bu}_3$, 4. Isopren.

Nach 20 h Rühren bei RT wurden die Reaktionen durch Zugabe von kaltem, HCl -saurem Methanol abgebrochen. Das Polymer wurde in Methanol ausgefällt und die Suspension für weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Polymer abfiltriert und im FV getrocknet.

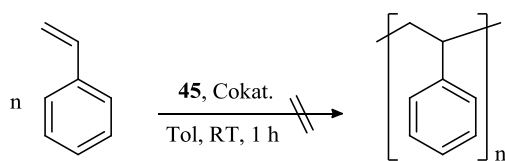
Ergebnisse der Isoprenpolymerisation ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{IP}} = 1:1000$).

Variante	Ausbeute (%)	1,4- <i>cis</i> (%)	1,4- <i>trans</i> (%)	3,4 (%)	1,2 (%)
A)	0	-	-	-	-
B)	66	50	22	28	0
C)	84	47	28	25	0

Die Anteile an verschieden verknüpftem Polyisopren wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (in CDCl_3) bestimmt (anhand des Integrals der sp^2 -gebundenen Methylgruppe über Linienformanalysen).^[43b]

Die Umsetzung der kationischen Spezies mit Isopren ohne den Zusatz von $\text{Al}i\text{Bu}_3$ führte zu keiner Polymerbildung.

5.6 Styrol-Polymerisation

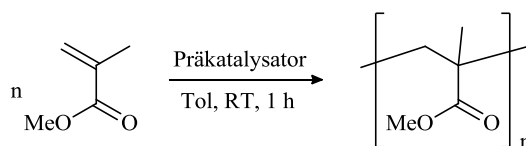


In der *Glovebox* wurden 8.57 mg [$\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2$] (**45**) (10 μmol , 1 eq) und der Cokatalysator $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bzw. die Cokatalysatoren $([\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] / \text{Al}i\text{Bu}_3)$ eingewogen und in 5.5 mL Toluol gelöst. An der Schlenk-Line wurden 0.57 mL Styrol (5 mmol, 500 eq) zugegeben. Nach 20 h Rühren bei RT wurde die Reaktion durch Zugabe von kaltem, feuchten Toluol abgebrochen. Das Polymer wurde in Methanol ausgefällt und die Suspension für weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Polymer abfiltriert und bei 40 °C getrocknet.

Eingesetzte Stoffmengen und Ergebnisse der Styrol-Polymerisationen.

45	Borat	Al<i>i</i>Bu₃	Styrol	Ausbeute (%)
1 eq	-	-	500 eq	0
1 eq	1 eq	-	500 eq	3
1 eq	1 eq	5 eq	500 eq	1

5.7 Methymethacrylat-Polymerisation



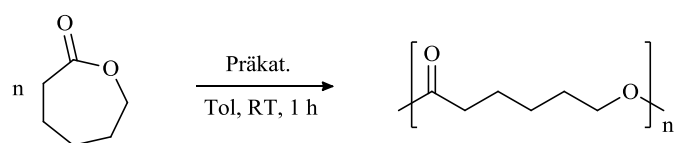
In der *Glovebox* wurden 15.6 μmol Präkatalysator (1 eq) eingewogen und in 5.0 mL Toluol gelöst. An der Schlenk-Line wurden 0.50 mL Methymethacrylat (4.7 mmol, 300 eq) zugegeben. Nach 20 h Rühren bei RT wurde die Reaktion durch Zugabe von kaltem, feuchten Toluol abgebrochen. Das Polymer wurde in Methanol ausgefällt und die Suspension für weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Polymer abfiltriert und bei 40 °C getrocknet.

Ergebnisse der Polymerisation von Methymethacrylat ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{MMA}} = 1:300$).

Präkatalysator	Ausbeute (%)	Taktizität (mm/mr/rr) (%)
$[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (26)	18	25/28/47
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (45)	15	9/26/65
$[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (80)	9	24/29/47

Taktizitäten wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (in CDCl_3) bestimmt (anhand des Integrals der α -Methylgruppe), m: *meso*, r: racemisch; mm: isotaktische, mr: ataktische, rr: syndiotaktische Diade.^[48]

Die abgegebenen Proben für GPC-Messungen wurden von der Service-Abteilung nicht bearbeitet.

5.8 ϵ -Caprolacton-Polymerisation

In der *Glovebox* wurden 15 μmol Präkatalysator (1 eq) eingewogen und in 18 mL Toluol gelöst. An der Schlenk-*Line* wurden 0.48 mL ϵ -Caprolacton (4.5 mmol, 300 eq) zugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wurde die Reaktion durch Zugabe von kaltem Methanol abgebrochen. Das Polymer wurde in Methanol ausgefällt und die Suspension für weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Polymer abfiltriert und bei 40 °C getrocknet.

Ergebnisse der Polymerisation von ϵ -Caprolacton ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{CL}} = 1:300$).

Präkatalysator	Ausbeute (%)
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (44)	87
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (45)	85
$[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (46)	93
$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$	100
$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$	95
$[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$	84

Die abgegebenen Proben für GPC-Messungen wurden von der Service-Abteilung nicht bearbeitet.

6 Literatur

- ¹ T.J. Ritchie, S.J.F. MacDonald, R.J. Young, S.D. Pickett, *Drug Discovery Today* **2011**, *16*, 164-171.
- ² C.-V.T. Vo, J.W. Bode, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2809-2815.
- ³ I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946.
- ⁴ D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 349-359.
- ⁵ K.C. Hultzs, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367-391.
- ⁶ J.P. Wolfe, J.D. Neukom, D.H. Mai, *Catalyzid Carbon-Heteroatom Bond Formation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- ⁷ J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4972-4985.
- ⁸ M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294.
- ⁹ D.V. Gribkov, K.C. Hultzs, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3759.
- ¹⁰ S. Hong, T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686.
- ¹¹ N.K. Hangaly, A.R. Petrov, K.A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4544-4554.
- ¹² G.M. Miyake, E.Y.-X. Chen, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2462-2480.
- ¹³ H. Briel, *Chemie der Werkstoffe*, 3. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.
- ¹⁴ M. Salomez, M. Subileau, J. Intapun, F. Bonfils, J. Sainte-Beuve, L. Vaysse, E. Dubreucq, *J. Appl. Microbiol.* **2014**, *117*, 921-929.
- ¹⁵ D. Takeuchi, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Stereoselective Polymerization of Conjugated Dienes*, John Wiley & Sons, New York, **2013**.
- ¹⁶ a) R. Taube, G. Sylvester, *Applied Homogeneous Catalysis*, Vol. 1, Wiley VCH, Weinheim, **1996**;
b) L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 1-154.
- ¹⁷ M. Brahm, *Polymerchemie kompakt: Grundlagen – Struktur der Makromoleküle – technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme*, 2. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **2009**.
- ¹⁸ a) L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14562-14563; b) S. Arndt, K. Beckerle, P.M. Zeitmentz, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7640-7644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473-7477.
- ¹⁹ a) Z. Zhang, D. Cui, B. Wang, B. Liu, Y. Yang, *Structure and Bonding, Molecular Catalysis of Rare-Earth Elements* **2010**, *137*, 49-108; b) S. Ouardad, A. Deffieux, F. Peruch, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2065-2080.
- ²⁰ C. Döring, W.P. Kretschmer, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4255-4264.

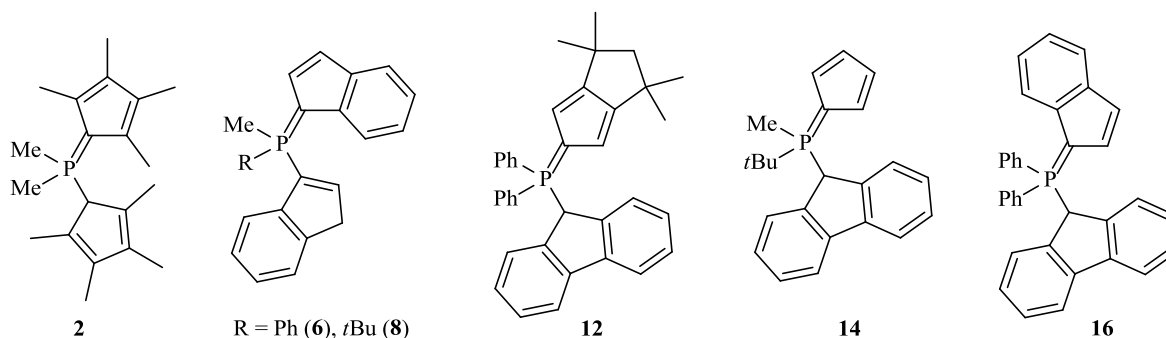
- ²¹ a) L. Kui, D. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 2987-2993; b) W. Gao, D. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4984-4991.
- ²² D. Liu, D. Cui, W. Gao, *Sci. China Chem.* **2010**, *53*, 1641-1645.
- ²³ L. Wang, D. Cui, Z. Hou, W. Li, Y. Li, *Organometallics* **2011**, *30*, 760-767.
- ²⁴ a) L. Guo, X. Zhu, S. Zhou, X. Mu, Y. Wie, S. Wang, G. Zhang, B. Deng, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6842-6847; b) L. Guo, X. Zhu, G. Zhang, Y. Wie, L. Ning, S. Zhou, Z. Feng, S. Wang, X. Mu, J. Chen, Y. Jiang, *Inorg. Chem.* **2015**, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00308.
- ²⁵ A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2115-2136.
- ²⁶ N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464-2465.
- ²⁷ E. Kirilov, C.W. Lehmann, A. Ravazi, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12240-12441.
- ²⁸ Y. Luo, J. Baldmus, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13910-13911.
- ²⁹ T. Kitayama, T. Shinozaki, E. Masuda, M. Yamamoto, K. Hatada, *Polym. Bull.* **1988**, *20*, 505-510.
- ³⁰ H. Abe, K. Imai, M. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1965**, *3*, 1053-1058.
- ³¹ a) H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, N. Kibino, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115-5116; b) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokoto, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908-4910; c) H. Yasuda, E. Ihara, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 53-101.
- ³² H. Tian, Z. Tang, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing, *Progr. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 237-280.
- ³³ B.D. Ulery, L.S. Nair, C.T. Laurencin, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 832-864.
- ³⁴ M. Labet, W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484-3504.
- ³⁵ a) P.V. Persson, J. Schröder, K. Wickholm, E. Hedenström, T. Iversen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5889-5893; b) Y. Mia, A. Mortreux, P. Zinck, *Carbohydr. Chem.* **2014**, *40*, 298-311.
- ³⁶ a) A. Córdova, T. Iversen, K. Hult, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1040-1045; b) F. Deng, K.S. Bisht, R.A. Gross, D.L. Kaplan, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5159-5161.
- ³⁷ a) H.R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, *21*, 286-293; b) Z. Zhong, M.J.K. Ankoné, P.J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.* **2001**, *46*, 51-57.
- ³⁸ P. Dubois, P. Dégee, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2614-2618.
- ³⁹ a) H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Polymer* **2000**, *41*, 3957-3963; b) H.R. Kricheldorf, S. Eggerstedt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1373-1378; c) H.R. Kricheldorf, A. Stricker, *Macromolecules* **2000**, *33*, 696-701.
- ⁴⁰ C. Choi, S.Y. Chae, T.-H. Kim, J.K. Kweon, C.S. Cho, M.-K. Jang, J.-W. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 3520-3527.
- ⁴¹ M. Vivas, J. Contreras, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 43-47.

- ⁴² a) Y. Shen, Z. Shen, J. Shen, Y. Zhang, K. Yao, *Macromolecules* **1996**, 29, 3441-3446; b) S. Agarwal, C. Mast, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, 21, 195-212; c) I. D'Auria, M. Mazzeo, D. Pappalardo, M. Lamberti, C. Pellicchia, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 403-413.
- ⁴³ a) T. Linder, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**; b) O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**; c) N. Hillesheim, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**; d) N. Hangaly, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- ⁴⁴ a) J. Liu, J. Ling, X. Li, Z. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 300, 59-64; b) L. Zhang, Y. Niu, Y. Wang, P. Wang, L. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 287, 1-4.
- ⁴⁵ P.G. Sammes, D.J. Weller, *Synthesis* **1995**, 1205-1222.
- ⁴⁶ P. Šimák, G. Fahrbach, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, 16, 309-324.
- ⁴⁷ MestReC, *NMR Data Processing Made Easy*, 4.8.1.1, Mestrelab Research: Santiago de Compostela, **1996-2005**.
- ⁴⁸ B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2. Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **2005**.
- ⁴⁹ P.D. Knight, I. Munslow, P.N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Chem. Commun.* **2004**, 894-895.
- ⁵⁰ a) W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Auflage, Butterworth-Heinemann, Burlington, **2003**; b) D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der makromolekularen Stoffe*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

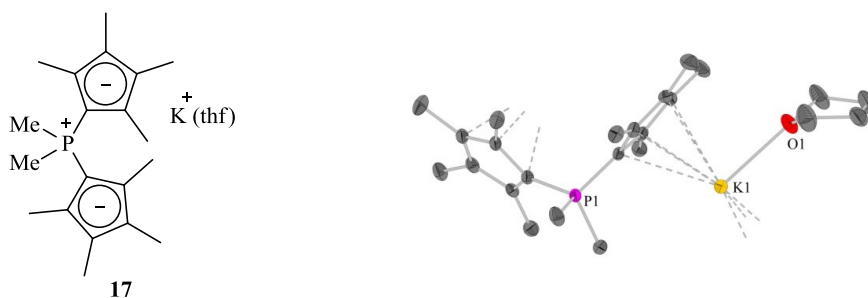
VI ALLGEMEINE ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Koordinationschemie dreier vielversprechender, chelatisierender Phosphorylid-Ligandsysteme gegenüber Metallen des s-, p-, d- und f-Blocks untersucht. Die synthetisierten Komplexe wurden im Hinblick auf ihr katalytisches Potential getestet.

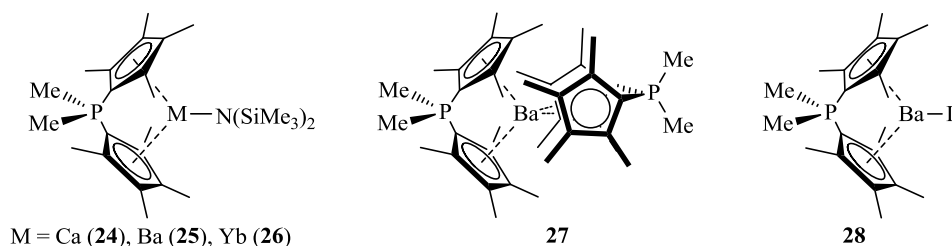
Zur Darstellung von CpPCp-Liganden für den Einsatz in **Phosphor-verbrückten *ansa*-Metallocenen** (Kapitel II) wurden zwei Syntheserouten verfolgt, in denen die Cp-Synthons entweder als Nukleophil in Form von MCp oder als Elektrophil in Form von (CpH)Br eingeführt werden. Über diese Routen wurde eine Vielzahl neuer, verschieden-substituierter Cyclopentadienyliden-Phosphoran-Liganden $R^1R^2P(Cp^X)(Cp^YH)$ zugänglich.



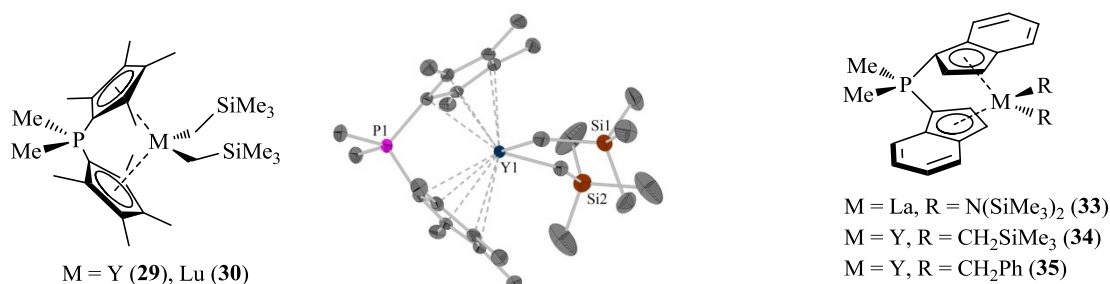
Die Liganden bzw. deren Phosphoniumsalz-Vorläufer $[R^1R^2P(Cp^XH)(Cp^YH)]\text{Hal}$ (Hal = Br, I) konnten durch Umsetzungen mit KH in die entsprechenden Kalium-Komplexe überführt werden. Aus der Koordination zweier Cp-Derivate benachbarter Phosphoniumdiylid-Liganden am Kaliumatom resultieren im Festkörper polymere Kettenstrukturen.



Besonders der elektronenreiche permethylierte Ligand **2** erwies sich als hervorragend geeignet für die Umsetzung zu *ansa*-Metallocen-Komplexen mit C_s -Symmetrie. Bei der Reaktion äquimolarer Mengen zweiwertiger Metall-Amid-Präkursoren des Calciums, Bariums und Ytterbiums wurden selektiv die entsprechenden CpPCp-Amido-Komplexe **24-26** unter Amineliminierung erhalten. Im Fall des großen Ba^{2+} -Ions gelang durch den Einsatz zweier Äquivalente Ligand die Darstellung eines homoleptischen *ansa*-Metallocens (**27**). Zudem wurde durch Umsetzung des Phosphoniumsalzes $[\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^H)_2]\text{I}$ mit $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ das Barocen **28** generiert. In allen Fällen werden *ansa*-Metallocen-artige Strukturen beobachtet.

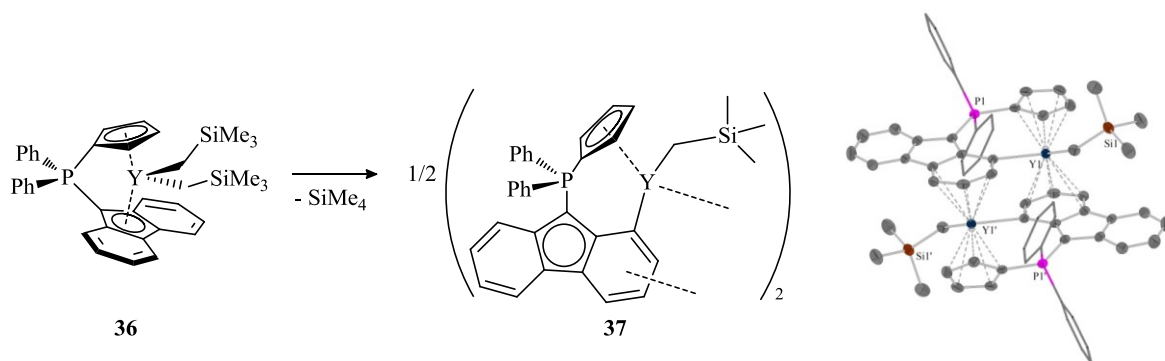


Durch die Umsetzung des Liganden **2** mit Alkyl-Präkursoren $[M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ ($M = \text{Y}, \text{Lu}$) konnten die *ansa*-Metallocene **29** und **30** unter Alkaneliminierung erhalten werden. Komplex **29** ist das erste Phosphor-verbrückte *ansa*-Metallocen der dreiwertigen Seltenerdmetalle, welches durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.



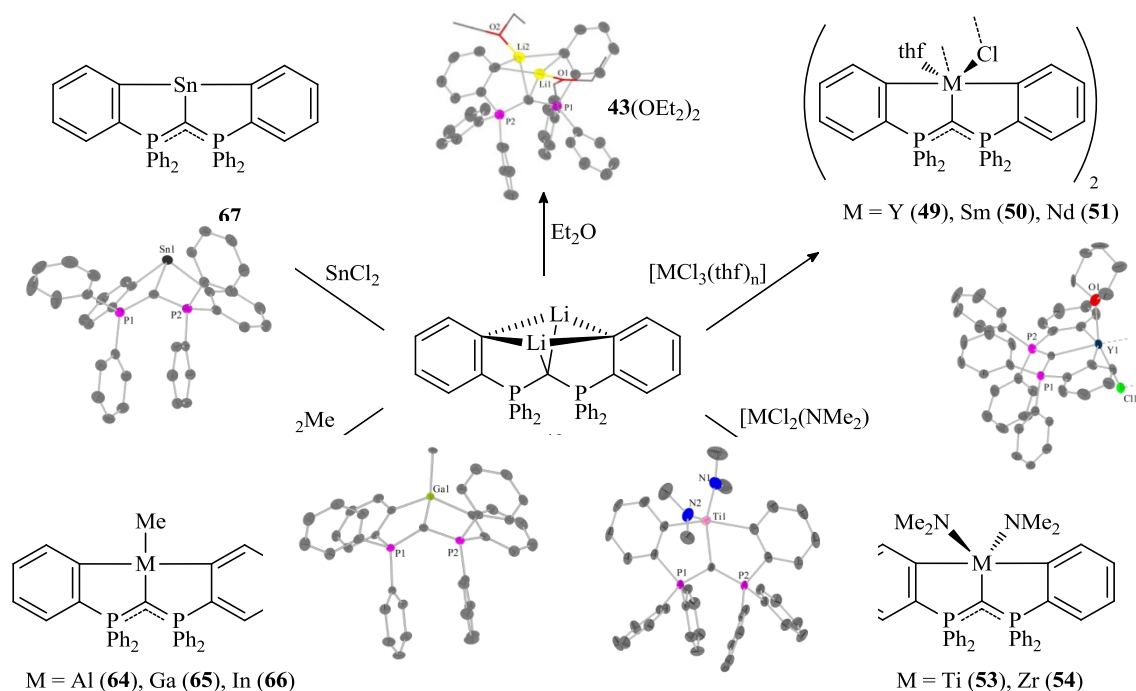
Weiterhin wurde die Metallierung des Bisindenyl-Liganden $\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{IndH})$ (**4**) untersucht. So gelang auch hier die Darstellung von Komplexen der zweiwertigen Metalle Barium und Ytterbium durch Umsetzung des Liganden mit den entsprechenden Amid-Präkursoren unter Amineliminierung. Komplexe der dreiwertigen Seltenerdmetalle konnten über die Amin- sowie die Alkaneliminierungsroute zugänglich gemacht werden. Dafür wurde Ligand **4** mit $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ und $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{thf})_{3,25}]$ zur Reaktion gebracht, wobei die C_2 -symmetrischen Komplexe **33**, **34** und **35** erhalten wurden.

Bei der Reaktion des Liganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp})(\text{FluH})$ mit $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_3]$ wurde ein Reaktionsverlauf beobachtet, in dem der zunächst gebildete C_s -symmetrische Bis-Alkyl-Komplex **36** unter Eliminierung von SiMe_4 selektiv zu **37** reagiert. Es findet eine CH-Aktivierung am Sechsring der Fluoren-Funktionalität statt, die zu einer intramolekularen Deprotonierung führt. Infolge dessen bildet sich eine dimere Spezies, in der jedes Yttriumatom je eine σ -Bindung zur Fluoren-Funktionalität sowie einer CH_2SiMe_3 -Gruppe aufweist und zudem von einem Cp-Substituenten sowie einem anellierten Benzolring der Fluoren-Einheit des benachbarten Liganden koordiniert ist.



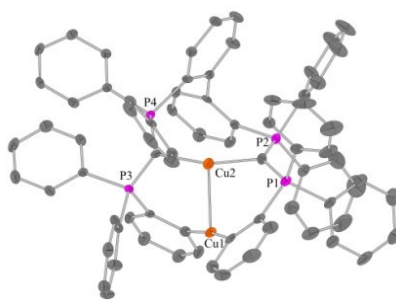
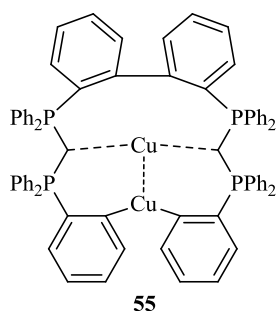
In *Kapitel III* wurde die **Chemie des ortho-metallierten Hexaphenylcarbodiphosphorans** in Verbindung mit verschiedenen Hauptgruppen- und Übergangsmetallen untersucht. Das polymorphe Hexaphenylcarbodiphosphoran (**42**) wurde in zwei neuen Modifikationen kristallisiert. Dabei wurde in einer Struktur eine lineare P-C-P-Geometrie beobachtet, was insofern bemerkenswert ist, als dass bislang mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ lediglich ein lineares Carbodiphosphoran beschrieben wurde.

Als prädestinierte Syntheseroute zur Darstellung von Pinzettenkomplexen der frühen Übergangs- und Hauptgruppenmetalle erwies sich die Umsetzung von Metallhalogeniden mit dem Dilithium-Komplex des Hexaphenylcarbodiphosphorans (**43**) – synthetisiert durch die Reaktion von **42** mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$. Es wurden optimale Reaktionsbedingungen ausgearbeitet, die für den Großteil der getesteten Metallpräkursoren zu einer selektiven Transmetallierung führen.



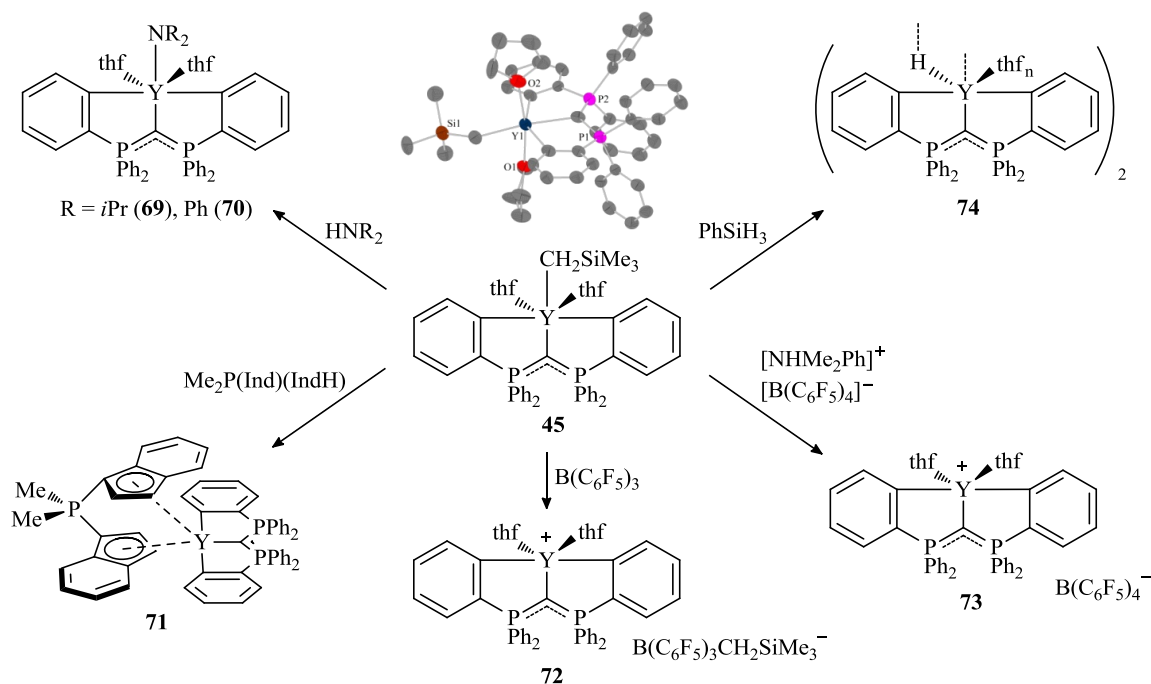
Mit den Seltenerdmetall-Trichloriden $[\text{MCl}_3(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$) und den Gruppe 4-Präkursoren $[\text{MCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) resultierten dimere Seltenerdmetall-Chlorido- (**49-51**) und monomere Gruppe 4-Bisamido-Pinzettenkomplexe (**53, 54**). Das Ligandengerüst – bestehend aus den chelatisierenden Fünf-Ringen sowie den annelierten Phenylringen – ist annähernd planar. Neben frühen Übergangsmetallen wurden Komplexe mit Hauptgruppenmetallen dargestellt. So konnten auch die Gruppe 13-Präkursoren MCl_2Me ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) und SnCl_2 erfolgreich zu den Pinzettenkomplexen **64-66** und **67** umgesetzt werden. Die verzerrt-tetraedrische Koordination der Zentralmetalle führt zu einer Konformation des Liganden, die als „Offenes Buch“ beschrieben werden kann.

In Analogie zu den beschriebenen Reaktionen wurde die Koordinationschemie des Cu(I) durch Umsetzung von zwei Äquivalenten CuCl mit **43** untersucht. Die Molekülstruktur zeigte jedoch keinen Cu-Pinzettenkomplex, sondern das Produkt einer Folgereaktion. Es wurde ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung des Chelatkomplexes **55** unter Dimerisierung erklärt. Dabei findet eine Aryl-Aryl-Bindungsknüpfung und folglich eine Redoxreaktion statt. Beide Cu-Atome sind annähernd linear koordiniert und liegen in der Oxidationsstufe +1 vor.



Neben der Salzeliminierungs- wurde auch die Alkaneliminierungsroute mit den Seltenerdmetall-Präkursoren $[M(CH_2SiMe_3)(thf)_n]$ evaluiert. Die entsprechenden Alkyl-Pinzetten-Komplexe $[\{\eta^3-C(P(C_6H_4)Ph_2)_2\}M(CH_2SiMe_3)(thf)_2]$ ($M = Sc, Y, Lu$) wurden unter zweifacher *ortho*-Metallierung von **42** erhalten. Ebenfalls erfolgreich verliefen die Umsetzungen mit $[Y(CH_2Ph)_3(thf)_{3,25}]$ und $[Y(CH_2Ph)_2I(thf)_3]$ zum Benzyl- und Iodo-Komplex unter Eliminierung von Toluol.

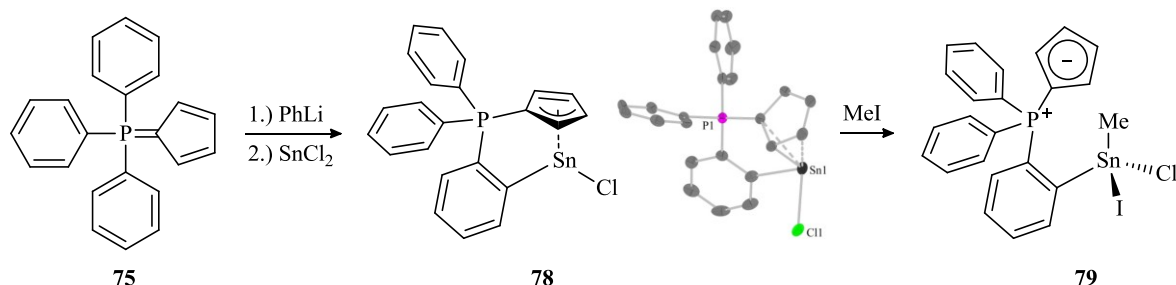
In Reaktivitätsstudien wurde die Yttrium-Alkyl-Spezies **45** mit verschiedenen Substraten zur Reaktion gebracht, um die Stabilität bzw. Reaktivität der Verbindung zu untersuchen.



Die Protolyse-Reaktionen mit sekundären Aminen und dem CH-aziden CpPCp-Liganden resultierten in den entsprechenden Amido-Komplexen **69** und **70** und dem CpPCp-Pinzettenkomplex **71**. Bei der Reaktion mit Phenylsilan wurde eine dimere Hydrido-Spezies (**74**) unter σ -Bindungsmetathese erhalten. Die Umsetzungen des Alkyl-Komplexes mit $B(C_6F_5)_3$ und $[NHMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ führten zur Bildung der hochreaktiven kationischen Spezies **72** und **73**.

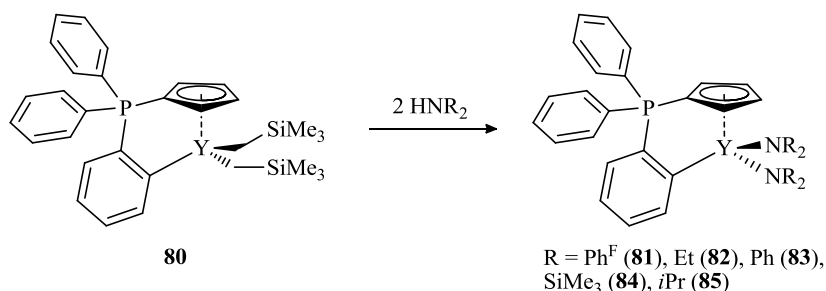
Bei der Betrachtung der Molekülstrukturen der dargestellten Pinzettenkomplexe der s-, p-, d- und f-Block-Metalle lag besonderes Interesse auf der Natur der C_{ylid} -M-Bindung, da diese in der Literatur kontrovers diskutiert wird. Auf Grundlage der Bindungslängen und -winkel der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe und einem Vergleich mit relevanten literaturbekannten Verbindungen ist die C-M-Bindung – in Übereinstimmung mit den vorgefundenen Mesomerie-stabilisierten P-C-Doppelbindungen – korrekterweise als Einfachbindung zu formulieren.

In *Kapitel IV* wurde die **Chemie des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids** beschrieben. Da die Stabilisierung des *ortho*-lithiierten RAMIREZ-Ylids durch verschiedene Donoren nicht gelang und die Verbindung in isolierter Form schwierig zu handhaben ist, wurde das RAMIREZ-Ylid (**75**) lithiiert und *in situ* mit Metallhalogeniden umgesetzt, um das Ligandensystem über Salzeliminierungen auf weitere Metalle zu übertragen. Mit SnCl_2 wurde die selektive Transmetallierung beobachtet.



Der Sn(II) -Komplex **78** wurde – als erste Verbindung des *ortho*-metallierten RAMIREZ-Ylids – strukturell charakterisiert. Aufgrund des freien Elektronenpaares am Sn(II) und der Rigidität des substituierten Cp-Donors wird dabei keine η^5 -Koordination, sondern eine unsymmetrische η^3 -Koordination realisiert. Verbindung **78** konnte mit MeI in einer oxidativen Addition zu dem entsprechenden Sn(IV) -Komplex **79** umgesetzt werden, in dem das Cp-Fragment vermutlich nicht an das Zinnatom koordiniert.

Erfolgreich gestalteten sich zudem die Protolysereaktionen der Yttrium-Bisalkyl-Spezies **80** mit sekundären Aminen zu den entsprechenden Yttrium-Bisamido-Komplexen **81-85**.



Ausgewählte Seltenerdmetall-Komplexe (**26**, **44-46**, **80**) der in dieser Arbeit untersuchten Ligandensysteme wurden auf ihr **katalytisches Potential** in der Hydroaminierung und verschiedenen Polymerisationsreaktionen getestet (*Kapitel V*). Dabei wiesen alle Komplexe hohe katalytische Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen auf. Es konnte gezeigt werden, dass der Präkatalysator-Komplex **45**, nach der Aktivierung durch die Cokatalysatoren $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Al}i\text{Bu}_3$, die Polymerisation von Isopren katalysiert. Die Untersuchung der Mikrostruktur zeigte eine Bevorzugung des 1,4-*cis*-verknüpften Polyisoprens, welches zu 50% erhalten wurde. In der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton wurden die Präkatalysatoren $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Sc}$ (**44**), Y (**45**), Lu (**46**)) und deren Trisalkyl-Vorläufer $[\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$ eingesetzt. Dabei wurde Poly- ϵ -Caprolacton in hohen Ausbeuten (> 84%) erhalten. Mit Ausnahme der Lutetium-Komplexe zeigten die Trisalkyle jedoch höhere Ausbeuten als die entsprechenden Pinzettenkomplexe gleichen Metallatoms.

VII KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Inhaltsverzeichnis

1	Erläuterungen.....	251
2	Kristallstrukturen dargestellter Verbindungen	252
2.1	Me ₂ P(Cp [#])(Cp [#] H) (2).....	252
2.2	Ph ₂ P(Cp ^H)(FluH) (10).....	252
2.3	Ph ₂ P(Cp TM)(FluH) (12).....	253
2.4	Ph ₂ P(Ind)(FluH) (16)	253
2.5	[{Me ₂ P(Cp [#]) ₂ } K(thf)] (17)	254
2.6	[{Me ₂ P(Ind) ₂ } K(thf) ₂] (18).....	254
2.7	[{Me ₂ P(Cp [#]) ₂ } Ca(N(SiMe ₃) ₂)] (24).....	255
2.8	[{Me ₂ P(Cp [#]) ₂ } Ba(N(SiMe ₃) ₂)] (25).....	255
2.9	[{Me ₂ P(Cp [#]) ₂ } Yb(N(SiMe ₃) ₂)] (26)	256
2.10	[{Me ₂ P(Cp [#]) ₂ } ₂ Ba] (27).....	256
2.11	[{Me ₂ P(Cp [#]) ₂ } Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (29).....	257
2.12	[{Ph ₂ P(Cp ^H)(C ₁₃ H ₇) } Y(CH ₂ SiMe ₃) ₂] (37).....	257
2.13	(Ph ₃ P) ₂ C (42) - gewinkelt	258
2.14	(Ph ₃ P) ₂ C (42) - linear	258
2.15	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } Li ₂ (OEt ₂)] (43(OEt ₂))	259
2.16	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } Sc(CH ₂ SiMe ₃)(thf) ₂] (44).....	259
2.17	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } Y(CH ₂ SiMe ₃)(thf) ₂] (45).....	260
2.18	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } Lu(CH ₂ SiMe ₃)(thf) ₂] (46)	260
2.19	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } Y(CH ₂ Ph)(thf) ₂] (47).....	261
2.20	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } YCl(thp) ₂] (49).....	261
2.21	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } Y(NPh ₂)(thf) ₂] (70)	262
2.22	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } Ti(NMe ₂) ₂] (53).....	262
2.23	Zweikerniger Cu-Komplex (55)	263
2.24	[{η ² -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂)(PPh ₃) } ZnN(SiMe ₃) ₂] (56)	263
2.25	[{C(PPh ₃) ₂ } H][Et ₂ ZnCl] (57HCl).....	264
2.26	[{η ² -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂)(PPh ₃) } ZnEt] (58)	264
2.27	[{η ² -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂)(PPh ₃) } Zn(μ-Cl)] ₂ (59).....	265
2.28	[{C(PPh ₃) ₂ } AlMe ₃] (60)	265
2.29	[{η ³ -C(P(C ₆ H ₄)Ph ₂) ₂ } GaMe] (65).....	266

2.30	$[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Sn}]$ (67)	266
2.31	$[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{SnIMe}]$ (68).....	267
2.32	$[\{\eta^1:\eta^3\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnCl}]$ (78).....	267
2.33	$(\text{C}_7\text{H}_9)\text{Ph}_2\text{PCHPPPh}_2(\text{C}_7\text{H}_8)$	268
2.34	$[\{\eta^2\text{-CH(P(CH}_2\text{)Ph}_2\text{)}_2\}\text{Li(thf)}]_2$	268

VII KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

1 Erläuterungen

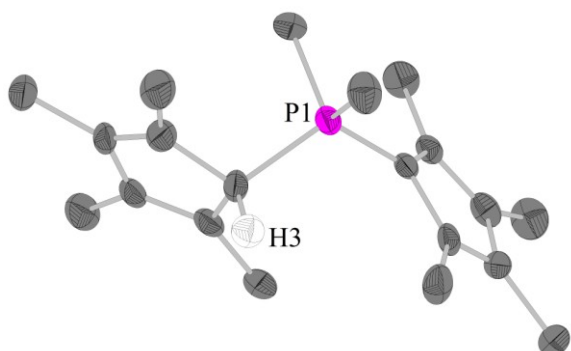
Im Folgenden werden die wichtigsten Daten der Kristallstrukturen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen tabellarisch aufgeführt. Es sind Informationen zu Kristalleigenschaften, Messparametern sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung zusammengefasst. Zu jeder Kristallstruktur ist ein Ortep-Modell abgebildet.

Allgemeine Angaben zur Messung, Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen können Kapitel II, – Experimenteller Teil (5.2.5) – entnommen werden.

Die zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen verwendeten Dateien (z.B. *.ins, *.res, *.cif, *.hkl), der checkCIF-Report (*.pdf-Datei) sowie erstellte Tabellen (*.rtf-Datei) und Abbildungen (*.jpg-Datei) sind dem elektronischen Anhang beigelegt.

2 Kristallstrukturen dargestellter Verbindungen

2.1 $\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)(\text{Cp}^\#\text{H})$ (2)



Kristallzüchter J. Guschlbauer
 Bezeichnung 17inhexan
 Habitus, Farbe plattenförmig, farblos
 Kristallgröße 0.127 x 0.07 x 0.051 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten $Z = 1$

Volumen 3032(4) Å³
 Kommentar

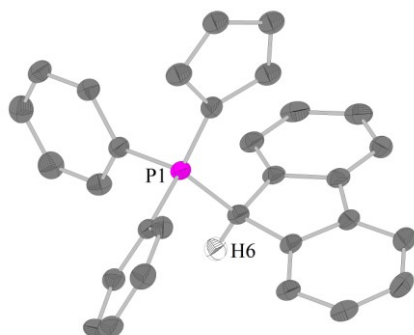
$a = 12.203(10)$ Å $\alpha = 117.70(3)^\circ$
 $b = 17.320(13)$ Å $\beta = 108.26(4)^\circ$
 $c = 17.623(14)$ Å $\gamma = 93.73(6)^\circ$

Die Verbindung kristallisiert mit drei unterscheidbaren CpPCp-Ligandeneinheiten, 0.5 fehlgeordneten Molekülen THF und 0.5 Molekülen Hexan pro asymmetrischer Einheit. Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppen wurden die Befehle DFIX und ISOR verwendet.^[1]

Bestimmung der Zelle 108 Reflexe von 2.5 bis 17.6°
 Summenformel $\text{C}_{130}\text{H}_{208}\text{O}_1\text{P}_6$
 Molekulargewicht 1972.78 g/mol
 berechnete Dichte 1.080 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.136 mm⁻¹
 F(000) 1086
 Diffraktometertyp D8 Quest
 Wellenlänge 0.71073 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 31283
 unabhängige Reflexe 10605 [R(int) = 0.1065]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.4%
 beobachtete Reflexe 6266 [I > 2σ(I)]
 verwendete Reflexe 10605
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.7454 und 0.6807
 max./min. Restelektronendichte 0.805 und -0.480 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR92
 SHELXL-97
 Diamond 3.2k

Daten / restraints / Parameter 10605 / 29 / 671
 Gütefaktor (Goof) 1.011
 R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.1812
 R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0707

2.2 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^\text{H})(\text{FluH})$ (10)



Kristallzüchter S. Böttger
 Bezeichnung scbcpflu
 Habitus, Farbe nadelförmig, farblos
 Kristallgröße 0.24 x 0.07 x 0.03 mm³
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $P2_1/c$
 Zellkonstanten $Z = 4$

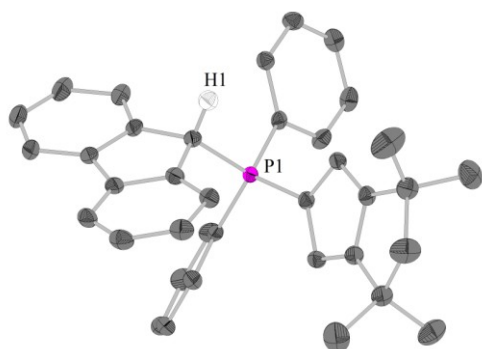
Volumen 2565(4) Å³
 Kommentar

$a = 10.941(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$
 $b = 17.864(12)$ Å $\beta = 95.98(4)^\circ$
 $c = 13.198(11)$ Å $\gamma = 90^\circ$

Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Benzol pro asymmetrischer Einheit.

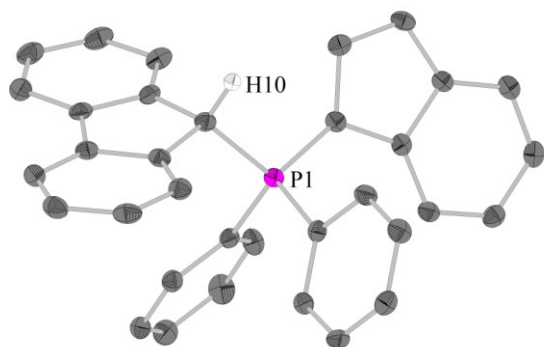
Bestimmung der Zelle 113 Reflexe von 3.4 bis 20.6°
 Summenformel $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{P}_1$
 Molekulargewicht 492.56 g/mol
 berechnete Dichte 1.275 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.131 mm⁻¹
 F(000) 1040
 Diffraktometertyp D8 Quest
 Wellenlänge 0.71073 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 88566
 unabhängige Reflexe 6203 [R(int) = 0.1383]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.9%
 beobachtete Reflexe 4223 [I > 2σ(I)]
 verwendete Reflexe 6203
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.7457 und 0.6902
 max./min. Restelektronendichte 0.627 und -0.435 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-2014
 Diamond 3.2k

Daten / restraints / Parameter 6203 / 0 / 304
 Gütefaktor (Goof) 1.040
 R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.1310
 R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0567

2.3 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^{\text{TM}})(\text{FluH})$ (12)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb299
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos-gelb
Kristallgröße	0.40 x 0.32 x 0.18 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 9.478(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.526(5)^\circ$ $b = 11.458(5) \text{ \AA}$ $\beta = 79.362(5)^\circ$ $c = 13.727(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 74.150(5)^\circ$
Volumen	1404.4(11) Å ³
Kommentar	-

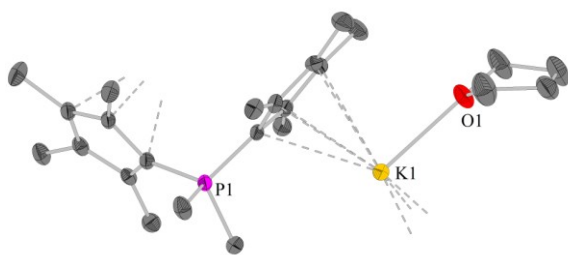
Bestimmung der Zelle	119 Reflexe von 6.5 bis 25.5°
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{P}_1$
Molekulargewicht	510.62 g/mol
berechnete Dichte	1.207 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.122 mm ⁻¹
F(000)	544
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	21797
unabhängige Reflexe	6231 [R(int) = 0.0682]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	5254 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	6231
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9784 und 0.9528
max./min. Restelektronendichte	0.985 und -0.437 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	6231 / 0 / 347
Gütefaktor (Goof)	1.053
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1477
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0538

2.4 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ind})(\text{FluH})$ (16)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb307
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.19 x 0.17 x 0.10 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellkonstanten	$a = 25.8042(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.2384(6) \text{ \AA}$ $\beta = 92.471(2)^\circ$ $c = 18.2839(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4826.0(5) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	79 Reflexe von 2.4 bis 19.6°
Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{P}_1$
Molekulargewicht	464.51 g/mol
berechnete Dichte	1.279 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.135 mm ⁻¹
F(000)	1952
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	30946
unabhängige Reflexe	5340 [R(int) = 0.1035]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	3766 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	5340
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.7011
max./min. Restelektronendichte	0.331 und -0.465 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	5340 / 0 / 320
Gütefaktor (Goof)	1.056
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1259
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0497

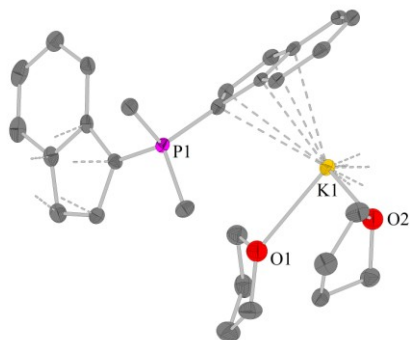
2.5 $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{K}(\text{thf})]$ (17)



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb248
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos
Kristallgröße	0.390 x 0.090 x 0.090 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten	$Z = 4$ $a = 15.107(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.818(4) \text{ \AA}$ $\beta = 96.817(11)^\circ$ $c = 11.949(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2835.3(13) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem fehlgeordneten, nicht koordinierendem Molekül THF pro asymmetrischer Einheit. Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppe wurden die Befehle EADP und SUMP verwendet. ^[1]

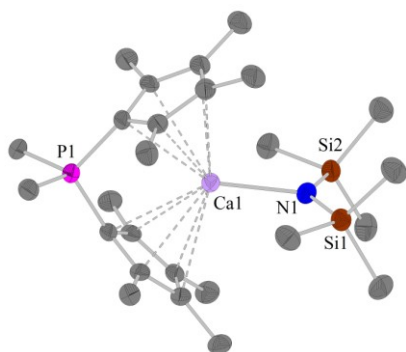
Bestimmung der Zelle	115 Reflexe von 3.0 bis 18.6°
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{K}_1\text{O}_2\text{P}_1$
Molekulargewicht	484.72 g/mol
berechnete Dichte	1.136 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.265 mm ⁻¹
F(000)	1056
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	19099
unabhängige Reflexe	6258 [R(int) = 0.1129]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
beobachtete Reflexe	4115 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	6258
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0000 und 0.6908
max./min. Restelektronendichte	0.860 und -0.523 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92 SHELXL-2014 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	6258 / 61 / 308
Gütefaktor (Goof)	1.035
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1813
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0657

2.6 $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{K}(\text{thf})_2]$ (18)



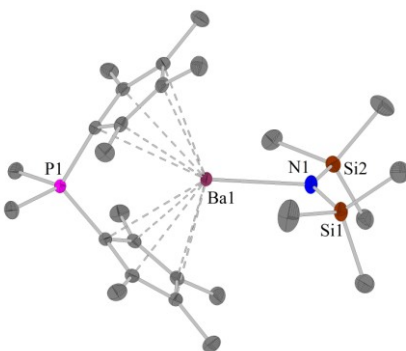
Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb322
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.38 x 0.15 x 0.14 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zellkonstanten	$Z = 2$ $a = 8.1803(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.0263(3) \text{ \AA}$ $\beta = 95.7550(10)^\circ$ $c = 12.5221(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1225.70(5) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	120 Reflexe von 2.8 bis 22.6°
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{K}_1\text{O}_2\text{P}_1$
Molekulargewicht	472.62 g/mol
berechnete Dichte	1.281 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.305 mm ⁻¹
F(000)	504
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	23391
unabhängige Reflexe	5474 [R(int) = 0.0455]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	4999 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	5474
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.000 und 0.943
max./min. Restelektronendichte	0.222 und -0.195 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	5474 / 1 / 291
Gütefaktor (Goof)	0.922
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0642
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0289

2.7 $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (24)

Kristallzüchter	J. Guschlbauer
Bezeichnung	17cahmds2
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.16 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 10.8025(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.4543(4) \text{ \AA}$ $\beta = 91.376(5)^\circ$ $c = 27.0383(16) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3344.6(3) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül THF pro asymmetrischer Einheit.

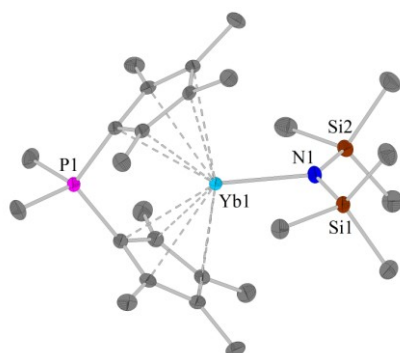
Bestimmung der Zelle	9619 Reflexe von 1.5 bis 27.2°
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{Ca}_1\text{N}_1\text{O}_1\text{P}_1\text{Si}_2$
Molekulargewicht	573.99 g/mol
berechnete Dichte	1.140 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.329 mm ⁻¹
F(000)	1256
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	19680
unabhängige Reflexe	7043 [R(int) = 0.0968]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
beobachtete Reflexe	4175 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	7043
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9869 und 0.9426
max./min. Restelektronendichte	0.807 und -0.478 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	7043 / 0 / 341
Gütefaktor (Goof)	1.095
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.2128
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0850

2.8 $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (25)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb369
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.48 x 0.15 x 0.11 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 10.025(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 79.86(2)^\circ$ $b = 11.512(5) \text{ \AA}$ $\beta = 83.42(2)^\circ$ $c = 13.253(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 78.60(2)^\circ$
Volumen	1470.9(12) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	197 Reflexe von 7.7 bis 28.7°
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Ba}_1\text{N}_1\text{P}_1\text{Si}_2$
Molekulargewicht	599.14 g/mol
berechnete Dichte	1.353 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.500 mm ⁻¹
F(000)	620
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	41060
unabhängige Reflexe	7347 [R(int) = 0.0258]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	6852 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	7347
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7457 und 0.6155
max./min. Restelektronendichte	0.518 und -0.390 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	7347 / 0 / 296
Gütefaktor (Goof)	1.065
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0448
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0179

2.9 $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (26)

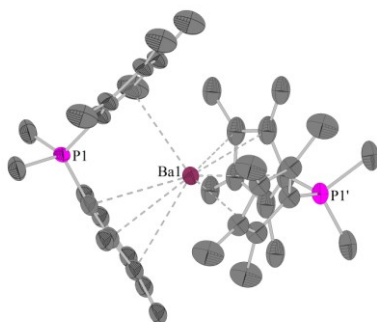


Kristallzüchter	J. Guschlbauer
Bezeichnung	17ybhm
Habitus, Farbe	blockförmig, grün
Kristallgröße	0.26 x 0.12 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 10.886(4) \text{ \AA}$ $b = 11.768(4) \text{ \AA}$ $c = 14.160(4) \text{ \AA}$
Volumen	1708.2(10) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit.

$Z = 2$
 $\alpha = 82.023(10)^\circ$
 $\beta = 72.112(10)^\circ$
 $\gamma = 89.726(10)^\circ$

Bestimmung der Zelle	183 Reflexe von 6.1 bis 27.0°
Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{N}_1\text{P}_1\text{Si}_2\text{Yb}_1$
Molekulargewicht	726.98 g/mol
berechnete Dichte	1.413 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.876 mm ⁻¹
F(000)	748
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	32858
unabhängige Reflexe	7412 [R(int) = 0.0220]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	7061 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	7412
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7456 und 0.6087
max./min. Restelektronendichte	0.895 und -0.551 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	7412 / 0 / 360
Gütefaktor (Goof)	1.274
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0504
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0156

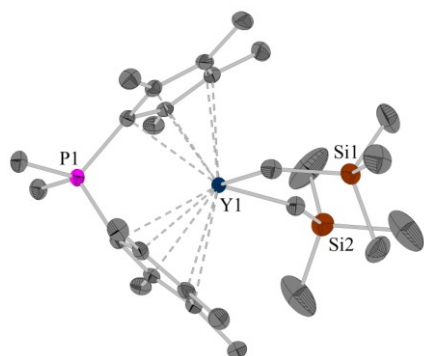
2.10 $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}_2\text{Ba}]$ (27)



Kristallzüchter	J. Guschlbauer
Bezeichnung	172ba
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.169 x 0.072 x 0.054 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellkonstanten	$a = 26.562(2) \text{ \AA}$ $b = 11.247(8) \text{ \AA}$ $c = 19.857(3) \text{ \AA}$
Volumen	4789(3) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem fehlgeordneten Molekül Benzol pro asymmetrischer Einheit. Die Ligand-Einheit ist fehlgeordnet (52:48). Zur Anpassung der Fehlordnungen wurde der Befehl EADP verwendet. ^[1] Das Molekül enthält eine zweizählige Drehspiegelachse.

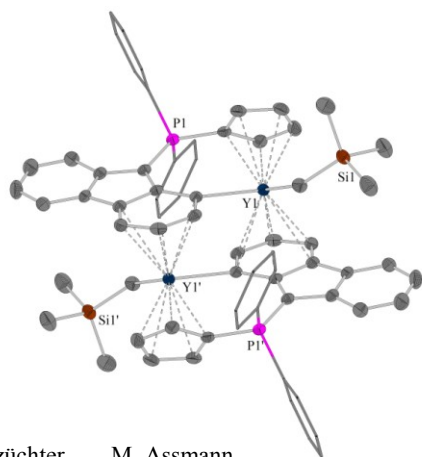
$Z = 4$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 126.173(2)^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

Bestimmung der Zelle	121 Reflexe von 2.1 bis 17.1°
Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{Ba}_1\text{P}_2$
Molekulargewicht	896.37 g/mol
berechnete Dichte	1.243 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.928 mm ⁻¹
F(000)	1880
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	48227
unabhängige Reflexe	5342 [R(int) = 0.1176]
Vollständigkeit bis 25.242°	99.9%
beobachtete Reflexe	4491 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	5342
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6463
max./min. Restelektronendichte	2.588 und -3.052 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	5342 / 0 / 232
Gütefaktor (Goof)	1.269
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.2224
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0950

2.11 $[\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Cp}^\#)_2\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (29)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	SCB258
Habitus, Farbe	plattenförmig, farblos
Kristallgröße	0.380 x 0.320 x 0.116 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 11.939(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.219(5) \text{ \AA}$ $\beta = 112.98(2)^\circ$
	$c = 14.923(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1840.2(13) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit. Die Methylgruppen einer SiMe ₃ -Funktionalität sind fehlgeordnet (60:40). Zur Anpassung der Fehlordnung wurde der Befehl EADP verwendet. ^[1] Das Molekül enthält eine Spiegelebene.

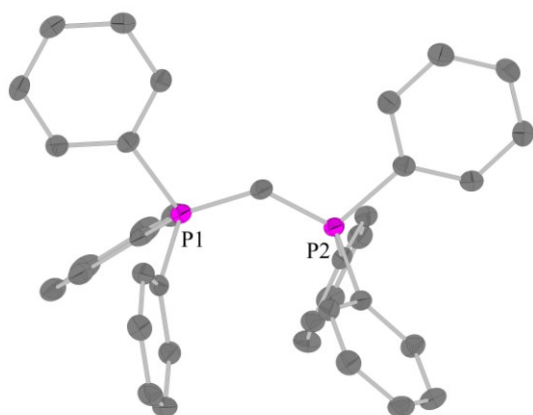
Bestimmung der Zelle	6461 Reflexe von 2.3 bis 27.0°
Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{P}_1\text{Si}_2\text{Y}_1$
Molekulargewicht	656.89 g/mol
berechnete Dichte	1.185 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.714 mm ⁻¹
F(000)	704
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	25530
unabhängige Reflexe	4295 [R(int) = 0.0656]
Vollständigkeit bis 25.242°	99.9%
beobachtete Reflexe	3657 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	4295
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6382
max./min. Restelektronendichte	0.545 und -0.600 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	4295 / 0 / 209
Gütefaktor (Goof)	1.039
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0914
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0373

2.12 $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cp}^\text{H})(\text{C}_{13}\text{H}_7)\}\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (37)

Kristallzüchter	M. Assmann
Bezeichnung	ma0213
Habitus, Farbe	plattenförmig, gelb
Kristallgröße	0.170 x 0.110 x 0.060 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 1$
Zellkonstanten	$a = 9.7926(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 103.969(3)^\circ$
	$b = 12.6839(7) \text{ \AA}$ $\beta = 101.937(3)^\circ$
	$c = 13.7280(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.297(3)^\circ$
Volumen	1616.19(14) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit 1.12 fehlgeordneten Molekülen Benzol pro asymmetrischer Einheit. Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppe wurden die Befehle EADP, ISOR und SUMP verwendet. ^[1] Das Molekül enthält ein Inversionszentrum.

Bestimmung der Zelle	90 Reflexe von 1.7 bis 17.6°
Summenformel	$\text{C}_{74.68}\text{H}_{70.68}\text{P}_2\text{Si}_2\text{Y}_2$
Molekulargewicht	1264.09 g/mol
berechnete Dichte	1.299 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.915 mm ⁻¹
F(000)	655
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	34187
unabhängige Reflexe	7185 [R(int) = 0.1079]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	5298 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	7185
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6413
max./min. Restelektronendichte	0.832 und -0.977 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92 SHELXL-2013 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	7185 / 109 / 376
Gütefaktor (Goof)	1.087
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1351
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0504

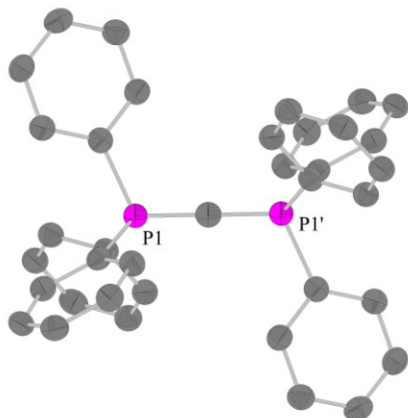
2.13 (Ph₃P)₂C (42) - gewinkelt



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb151
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.27 x 0.25 x 0.18 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 1$
Zellkonstanten	$a = 10.6839(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.991(4)^\circ$ $b = 11.7058(6) \text{ \AA}$ $\beta = 73.429(4)^\circ$ $c = 13.5434(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 78.860(4)^\circ$
Volumen	1548.37(14) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit 0.5 fehlgeordneten Molekülen Toluol pro asymmetrischer Einheit.

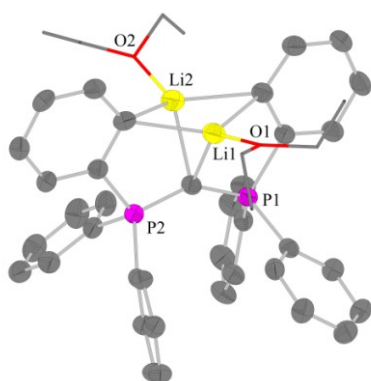
Bestimmung der Zelle	14165 Reflexe von 1.6 bis 27.1°
Summenformel	C ₈₁ H ₆₈ P ₄
Molekulargewicht	1165.23 g/mol
berechnete Dichte	1.250 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.169 mm ⁻¹
F(000)	614
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	16617
unabhängige Reflexe	6546 [R(int) = 0.0430]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	4915 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	6546
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.1126 und 0.8886
max./min. Restelektronendichte	0.446 und -0.260 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	6546 / 0 / 404
Gütefaktor (Goof)	0.905
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0844
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0337

2.14 (Ph₃P)₂C (42) - linear



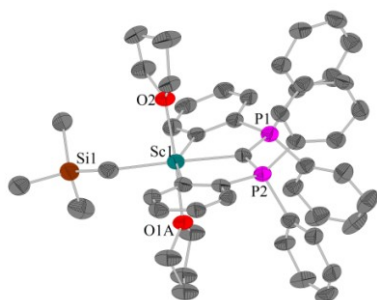
Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb164-1
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.18 x 0.10 mm ³
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ $Z = 3$
Zellkonstanten	$a = 10.9180(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.9180(7) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 27.537(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen	2842.7(4) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Benzol pro asymmetrischer Einheit. Entlang der Molekülachse verläuft eine dreizählige Drehspiegelachse.

Bestimmung der Zelle	4521 Reflexe von 2.2 bis 26.5°
Summenformel	C ₄₉ H ₄₂ P ₂
Molekulargewicht	692.77 g/mol
berechnete Dichte	1.214 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.149 mm ⁻¹
F(000)	1098
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	9476
unabhängige Reflexe	1314 [R(int) = 0.0659]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	937 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	1314
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9853 und 0.9694
max./min. Restelektronendichte	0.256 und -0.265 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	1314 / 0 / 78
Gütefaktor (Goof)	0.955
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0810
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0365

2.15 $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2(\text{OEt}_2)]$ (43(OEt₂))

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb64-4
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos
Kristallgröße	0.23 x 0.08 x 0.08 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 9.7023(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.3114(7) \text{ \AA}$ $\beta = 102.688(4)^\circ$ $c = 20.8118(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4001.2(3) Å ³
Kommentar	-

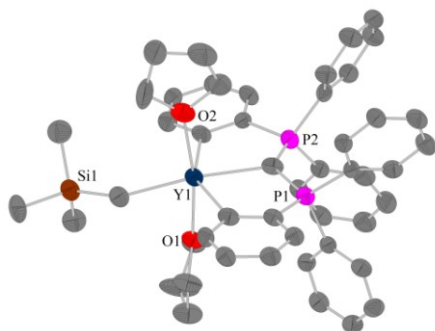
Bestimmung der Zelle	9336 Reflexe von 1.4 bis 26.1°
Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{Li}_2\text{O}_2\text{P}_2$
Molekulargewicht	696.65 g/mol
berechnete Dichte	1.156 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.144 mm ⁻¹
F(000)	1480
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	29136
unabhängige Reflexe	8471 [R(int) = 0.0767]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	4171 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	8471
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9886 und 0.9677
max./min. Restelektronendichte	0.251 und -0.292 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	8471 / 0 / 464
Gütefaktor (Goof)	0.740
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0802
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0401

2.16 $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ (44)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb125
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.200 x 0.140 x 0.080 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 12.7167(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 94.415(6)^\circ$ $b = 12.4569(10) \text{ \AA}$ $\beta = 112.118(5)^\circ$ $c = 15.3883(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.184(6)^\circ$
Volumen	2242.1(3) Å ³
Kommentar	Ein koordinierendes THF-Molekül ist fehlgeordnet (52:48). Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppe wurde der Befehl EADP verwendet. ^[1]

Bestimmung der Zelle	7241 Reflexe von 1.4 bis 23.6°
Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{P}_2\text{Sc}_1\text{Si}_1$
Molekulargewicht	810.92 g/mol
berechnete Dichte	1.201 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.299 mm ⁻¹
F(000)	860
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	23211
unabhängige Reflexe	9427 [R(int) = 0.1030]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
beobachtete Reflexe	3475 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	9427
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0182 und 0.8659
max./min. Restelektronendichte	0.561 und -0.257 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	9427 / 30 / 491
Gütefaktor (Goof)	0.703
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1175
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0494

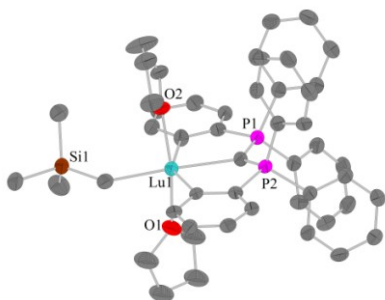
2.17 [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂Y(CH₂SiMe₃)(thf)₂] (45)



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb92_1
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos
Kristallgröße	0.16 x 0.08 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 12.2468(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 26.1452(13) \text{ \AA}$ $\beta = 95.079(5)^\circ$ $c = 15.6691(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4997.5(5) Å ³
Kommentar	Struktur wurde von Benjamin Oelkers gelöst. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit. Ein koordinierendes THF-Molekül ist fehlgeordnet (51:49). Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppe wurden die Befehle SIMU und SADI verwendet. ^[1]

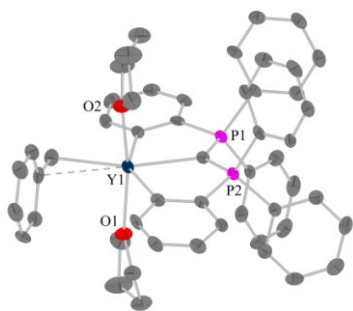
Bestimmung der Zelle	9597 Reflexe von 1.3 bis 24.2°
Summenformel	C ₅₆ H ₆₃ O ₂ P ₂ Si ₁ Y ₁
Molekulargewicht	947.00 g/mol
berechnete Dichte	1.259 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.295 mm ⁻¹
F(000)	1992
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	41832
unabhängige Reflexe	10498 [R(int) = 0.1835]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.1%
beobachtete Reflexe	3492 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	10498
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9632 und 0.7672
max./min. Restelektronendichte	0.695 und -0.563 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Diamond 3.2b
Daten / restraints / Parameter	10498 / 97 / 600
Gütefaktor (Goof)	0.610
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0800
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0454

2.18 [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂Lu(CH₂SiMe₃)(thf)₂] (46)



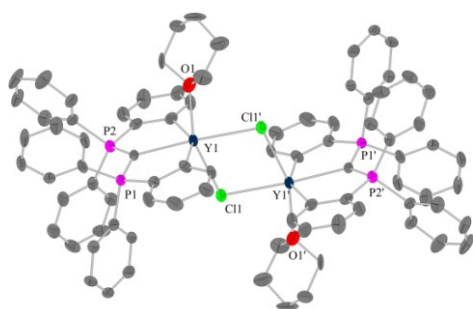
Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb117-2
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.250 x 0.190 x 0.140 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 12.22716(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 26.0810(10) \text{ \AA}$ $\beta = 95.027(4)^\circ$ $c = 15.6247(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4981.5(4) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit. Ein koordinierendes THF-Molekül ist fehlgeordnet (58:42). Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppe wurde der Befehl EADP verwendet. ^[1]

Bestimmung der Zelle	26963 Reflexe von 1.3 bis 26.6°
Summenformel	C ₅₆ H ₆₃ Lu ₁ O ₂ P ₂ Si ₁
Molekulargewicht	1033.06 g/mol
berechnete Dichte	1.377 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.110 mm ⁻¹
F(000)	2120
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	38410
unabhängige Reflexe	8785 [R(int) = 0.1212]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
beobachtete Reflexe	5424 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	8785
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.8064 und 0.5346
max./min. Restelektronendichte	1.686 und -3.499 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92 SHELXL-2014 Diamond 3.2b
Daten / restraints / Parameter	8785 / 0 / 558
Gütefaktor (Goof)	0.825
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1164
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0470

2.19 $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2)_2\}\text{Y(CH}_2\text{Ph)(thf)}_2\}]$ (47)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	l5ybz
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.17 x 0.11 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 13.6048(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.923(5)^\circ$ $b = 15.0914(8) \text{ \AA}$ $\beta = 86.706(5)^\circ$ $c = 15.6995(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 72.933(4)^\circ$
Volumen	2959.9(3) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit drei Molekülen Toluol pro asymmetrischer Einheit.

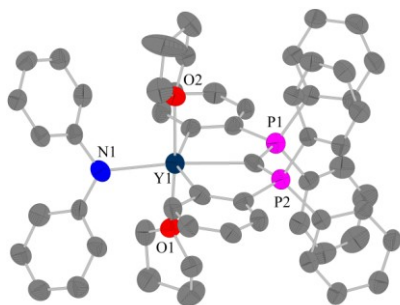
Bestimmung der Zelle	9591 Reflexe von 1.4 bis 26.9°
Summenformel	C ₇₃ H ₇₅ O ₂ P ₂ Y ₁
Molekulargewicht	1135.18 g/mol
berechnete Dichte	1.274 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.086 mm ⁻¹
F(000)	1196
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	21134
unabhängige Reflexe	10344 [R(int) = 0.1176]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
beobachtete Reflexe	5474 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	10344
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.8473 und 0.7769
max./min. Restelektronendichte	0.857 und -0.521 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR92 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	10344 / 0 / 706
Gütefaktor (Goof)	0.824
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1343
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0602

2.20 $[\{\eta^3\text{-C(P(C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2)_2\}\text{YCl(thp)}_2\}]_2$ (49)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb86_2
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.06 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 11.7072(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.690(6)^\circ$ $b = 14.5858(13) \text{ \AA}$ $\beta = 69.814(6)^\circ$ $c = 16.2365(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 67.610(6)^\circ$
Volumen	2361.6(3) Å ³
Kommentar	Struktur wurde von Benjamin Oelkers gelöst. Die Verbindung kristallisiert mit zwei fehlgeordneten Toluolmolekülen pro asymmetrischer Einheit. Das koordinierende THP-Molekül ist fehlgeordnet (63:37). Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppen wurden die Befehle SAME, SADI, SIMU und ISOR verwendet. ^[1] Das Molekül enthält ein Inversionszentrum.

Bestimmung der Zelle	6674 Reflexe von 1.5 bis 26.5°
Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₀₈ Cl ₂ O ₂ P ₄ Y ₂
Molekulargewicht	1858.58 g/mol
berechnete Dichte	1.307 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.398 mm ⁻¹
F(000)	968
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	19254
unabhängige Reflexe	9837 [R(int) = 0.1482]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.6%
beobachtete Reflexe	3955 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	9837
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9095 und 0.8736
max./min. Restelektronendichte	0.522 und -0.643 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Diamond 3.2b
Daten / restraints / Parameter	9837 / 1102 / 728
Gütefaktor (Goof)	0.761
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1155
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0664

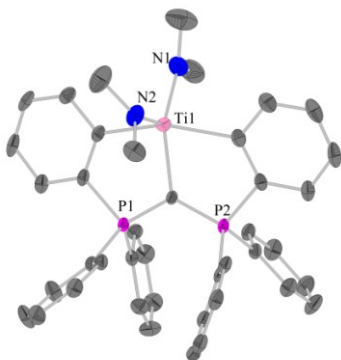
2.21 $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Y}(\text{NPh}_2)(\text{thf})_2] \text{ (70)}$



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb236
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.18 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 1$
Zellkonstanten	$a = 12.6718(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 104.535(6)^\circ$ $b = 15.5982(13) \text{ \AA}$ $\beta = 105.668(7)^\circ$ $c = 16.2062(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 92.132(7)^\circ$
Volumen	2966.5(5) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit 1.5 fehlgeordneten Molekülen Toluol und 0.5 fehlgeordneten Molekülen Benzol pro asymmetrischer Einheit. Ein koordinierendes THF-Molekül ist fehlgeordnet (70:30). Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppen wurden die Befehle EADP, DANG und DFIX verwendet. ^[1]

Bestimmung der Zelle	8941 Reflexe von 1.4 bis 24.0°
Summenformel	$\text{C}_{141}\text{H}_{138}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Y}_2$
Molekulargewicht	2226.23 g/mol
berechnete Dichte	1.246 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.083 mm ⁻¹
F(000)	1168
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	23190
unabhängige Reflexe	10434 [R(int) = 0.1264]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	4066 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	10434
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9525 und 0.8527
max./min. Restelektronendichte	1.109 und -0.390 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-2014 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	10434 / 7 / 604
Gütefaktor (Goof)	0.768
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1823
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0706

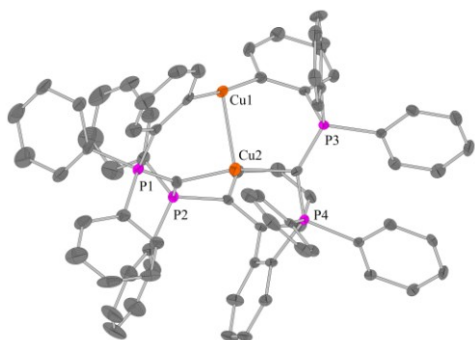
2.22 $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2] \text{ (53)}$



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb272
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb-orange
Kristallgröße	0.310 x 0.110 x 0.063 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 12.6305(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.2151(12) \text{ \AA}$ $\beta = 91.067(2)^\circ$ $c = 16.6486(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4039.9(4) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit.

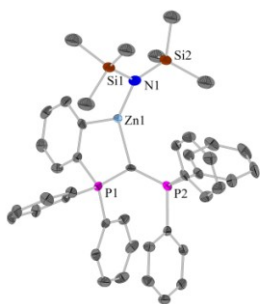
Bestimmung der Zelle	9884 Reflexe von 2.4 bis 27.1°
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}_1$
Molekulargewicht	762.69 g/mol
berechnete Dichte	1.254 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.327 mm ⁻¹
F(000)	1608
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	80451
unabhängige Reflexe	9038 [R(int) = 0.0955]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	6693 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	9038
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6960
max./min. Restelektronendichte	0.429 und -0.404 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	9038 / 0 / 483
Gütefaktor (Goof)	1.068
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1180
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0417

2.23 Zweikerniger Cu-Komplex (55)



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb245
Habitus, Farbe	nadelförmig, dunkelrot
Kristallgröße	0.19 x 0.04 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 40.7960(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.450(4) \text{ \AA}$ $\beta = 110.217(7)^\circ$ $c = 22.336(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	13211(5) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit 1.5 Molekülen Toluol pro asymmetrischer Einheit.

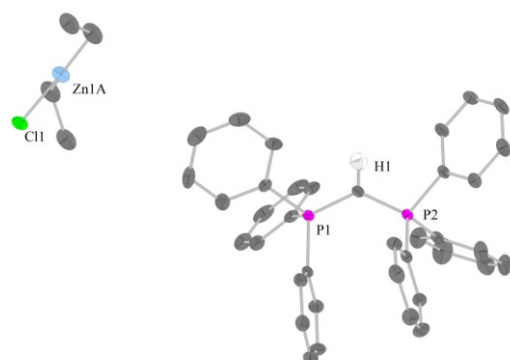
Bestimmung der Zelle	128 Reflexe von 2.3 bis 17.8°
Summenformel	$C_{169}H_{135}Cu_4P_8$
Molekulargewicht	2667.74 g/mol
berechnete Dichte	1.341 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.788 mm ⁻¹
F(000)	5540
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	125278
unabhängige Reflexe	14804 [R(int) = 0.2269]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	8788 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	14804
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.7010
max./min. Restelektronendichte	0.793 und -0.963 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	14804 / 0 / 823
Gütefaktor (Goof)	1.034
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1639
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0685

2.24 [η^2 -C(P(C₆H₄)Ph₂)(PPh₃)}ZnN(SiMe₃)₂] (56)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb217
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.297 x 0.062 x 0.046 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 10.8932(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.206(3)^\circ$ $b = 13.0668(11) \text{ \AA}$ $\beta = 83.092(3)^\circ$ $c = 15.0402(15) \text{ \AA}$ $\gamma = 73.690(2)^\circ$
Volumen	2039.5(3) Å ³
Kommentar	Die Zn-N(SiMe ₃) ₂ -Einheit ist fehlgeordnet (75:25). Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppe wurde der Befehl EADP verwendet.

Bestimmung der Zelle	22 Reflexe von 2.4 bis 17.8°
Summenformel	$C_{43}H_{47}N_1P_2Si_2Zn_1$
Molekulargewicht	761.30 g/mol
berechnete Dichte	1.240 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.769 mm ⁻¹
F(000)	800
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	120(2) K
Anzahl Reflexe	25503
unabhängige Reflexe	8993 [R(int) = 0.1071]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
beobachtete Reflexe	6277 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	8993
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.5154
max./min. Restelektronendichte	0.772 und -0.769 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	8993 / 3 / 455
Gütefaktor (Goof)	1.151
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1869
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0700

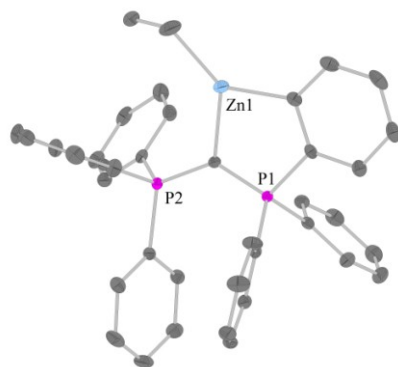
2.25 $[\{C(PPh_3)_2\}H][Et_2ZnCl] (57HCl)$



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb241
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.615 x 0.116 x 0.054 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 10.948(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.48(3)^\circ$ $b = 11.259(10) \text{ \AA}$ $\beta = 87.85(4)^\circ$ $c = 15.159(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 79.08(3)^\circ$
Volumen	1749(3) Å ³
Kommentar	Eine Zn-Et-Einheit ist fehlgeordnet (51:49). Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppe wurde der Befehl EADP verwendet. ^[1]

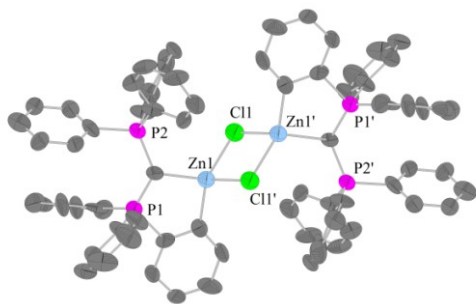
Bestimmung der Zelle	113 Reflexe von 3.2 bis 20.8°
Summenformel	C ₄₁ H ₄₁ Cl ₁ P ₂ Zn ₁
Molekulargewicht	696.50 g/mol
berechnete Dichte	1.322 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.898 mm ⁻¹
F(000)	728
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	22170
unabhängige Reflexe	7784 [R(int) = 0.0756]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
beobachtete Reflexe	6301 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	7784
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.3112
max./min. Restelektronendichte	1.285 und -1.180 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	7784 / 1 / 411
Gütefaktor (Goof)	1.031
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1938
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0702

2.26 $[\{\eta^2-C(P(C_6H_4)Ph_2)(PPh_3)\}ZnEt] (58)$



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb2212
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.12 x 0.09 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 9.8915(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 84.991(1)^\circ$ $b = 10.9767(4) \text{ \AA}$ $\beta = 79.024(2)^\circ$ $c = 18.2926(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 69.577(1)^\circ$
Volumen	1826.77(12) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit.

Bestimmung der Zelle	9951 Reflexe von 2.5 bis 27.1°
Summenformel	C ₄₆ H ₄₂ P ₂ Zn ₁
Molekulargewicht	722.10 g/mol
berechnete Dichte	1.313 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.792 mm ⁻¹
F(000)	756
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	24449
unabhängige Reflexe	8085 [R(int) = 0.0340]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	6900 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	8085
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6550
max./min. Restelektronendichte	0.727 und -0.540 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	8085 / 0 / 444
Gütefaktor (Goof)	1.075
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0974
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0349

2.27 $[\{\eta^2\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)\}\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (59)

Kristallzüchter S. Böttger
 Bezeichnung L5Zn
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.12 x 0.05 x 0.04 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$ $Z = 1$

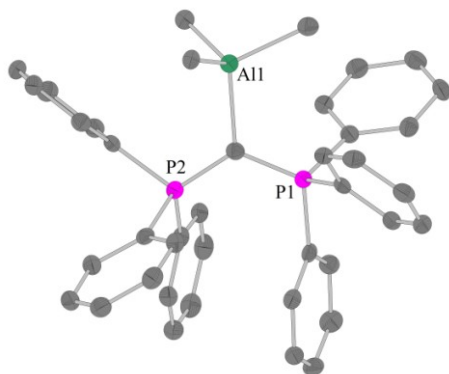
Zellkonstanten $a = 10.589(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 64.365(13)^\circ$
 $b = 13.294(3) \text{ \AA}$ $\beta = 69.803(13)^\circ$
 $c = 14.240(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 70.835(14)^\circ$

Volumen 1657.8(6) Å³

Kommentar Die Restelektronendichte konnte chemisch nicht sinnvoll zugeordnet werden und wurde deshalb mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt. Das Molekül enthält ein Inversionszentrum.

Bestimmung der Zelle 1488 Reflexe von 1.6 bis 21.9°
 Summenformel $\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Zn}_2$
 Molekulargewicht 1272.76 g/mol
 berechnete Dichte 1.275 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.941 mm⁻¹
 F(000) 656
 Diffraktometertyp STOE IPDS 2
 Wellenlänge 0.71073 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 8131
 unabhängige Reflexe 5803 [R(int) = 0.1483]
 Vollständigkeit bis 25.00° 82.4%
 beobachtete Reflexe 1169 [I > 2σ(I)]
 verwendete Reflexe 5803
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.9803 und 0.9332
 max./min. Restelektronendichte 0.544 und -0.750 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2k

Daten / restraints / Parameter 5803 / 0 / 322
 Gütefaktor (Goof) 0.649
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.2316$
 R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0824$

2.28 $[\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}\text{AlMe}_3]$ (60)

Kristallzüchter S. Böttger
 Bezeichnung scb231
 Habitus, Farbe prismatisch, farblos
 Kristallgröße 0.20 x 0.17 x 0.09 mm³
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $P2_1/c$ $Z = 4$

Zellkonstanten $a = 16.0533(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 11.5022(6) \text{ \AA}$ $\beta = 109.985(3)^\circ$
 $c = 18.5877(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

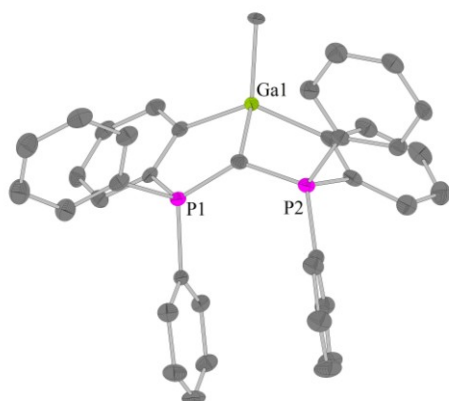
Volumen 3225.5(2) Å³

Kommentar -

Bestimmung der Zelle 10983 Reflexe von 2.3 bis 27.1°
 Summenformel $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{Al}_1\text{P}_2$
 Molekulargewicht 608.63 g/mol
 berechnete Dichte 1.253 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.190 mm⁻¹
 F(000) 1288
 Diffraktometertyp STOE IPDS 2
 Wellenlänge 0.71073 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 20437
 unabhängige Reflexe 5689 [R(int) = 0.0596]
 Vollständigkeit bis 25.00° 100.0%
 beobachtete Reflexe 3636 [I > 2σ(I)]
 verwendete Reflexe 5689
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.9843 und 0.9579
 max./min. Restelektronendichte 0.291 und -0.284 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2k

Daten / restraints / Parameter 5689 / 0 / 391
 Gütefaktor (Goof) 0.804
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.0664$
 R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0361$

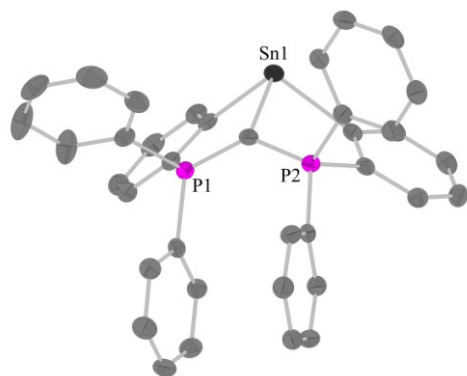
2.29 [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂]₂GaMe] (65)



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb265
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.165 x 0.16 x 0.089 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 10.1183(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.295(3) \text{ \AA}$ $\beta = 99.917(6)^\circ$ $c = 24.341(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3953.3(13) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Benzol pro asymmetrischer Einheit. Die Ga-Me-Einheit sowie eine Phenylgruppe sind fehlgeordnet (90:10). Zur Anpassung der fehlgeordneten Gruppe wurden die Befehle EADP und DFIX verwendet. ^[1]

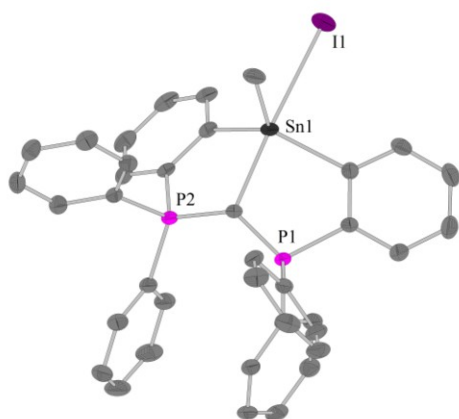
Bestimmung der Zelle	188 Reflexe von 2.7 bis 24.4°
Summenformel	C ₅₀ H ₄₃ GaP ₂
Molekulargewicht	775.50 g/mol
berechnete Dichte	1.303 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.812 mm ⁻¹
F(000)	1616
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	49951
unabhängige Reflexe	8192 [R(int) = 0.0619]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	6765 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	8192
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6992
max./min. Restelektronendichte	0.673 und -0.473 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	8192 / 4 / 469
Gütefaktor (Goof)	1.041
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0901
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0389

2.30 [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂]₂Sn] (67)



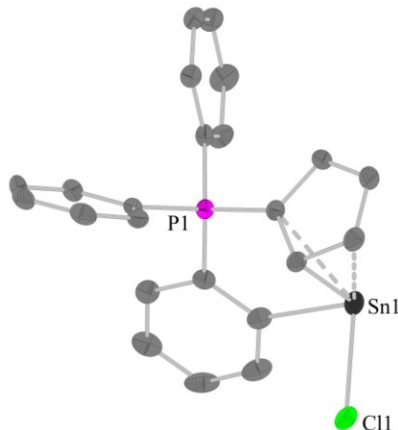
Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb78-2
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb
Kristallgröße	0.28 x 0.19 x 0.18 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 10.4495(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.8490(4) \text{ \AA}$ $\beta = 100.734(3)^\circ$ $c = 23.3852(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3805.2(2) Å ³
Kommentar	Struktur wurde von Benjamin Oelkers gelöst. Die Verbindung kristallisiert mit 1.5 fehlgeordneten Molekülen Toluol pro asymmetrischer Einheit. Zur Anpassung der Fehlordinungen wurden die Befehle SIMU und SAME verwendet. ^[1]

Bestimmung der Zelle	20342 Reflexe von 1.6 bis 27.2°
Summenformel	C ₉₅ H ₈₀ P ₄ Sn ₂
Molekulargewicht	1582.85 g/mol
berechnete Dichte	1.381 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.789 mm ⁻¹
F(000)	1620
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	36926
unabhängige Reflexe	8005 [R(int) = 0.0526]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
beobachtete Reflexe	5779 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	8005
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0369 und 0.7452
max./min. Restelektronendichte	0.679 und -0.370 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Diamond 3.2b
Daten / restraints / Parameter	8005 / 234 / 554
Gütefaktor (Goof)	0.802
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0490
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0246

2.31 [η^3 -C(P(C₆H₄)Ph₂)₂SnIMe] (68)

Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb259
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.235 x 0.177 x 0.134 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 10.5340(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.3486(10) \text{ \AA}$ $\beta = 96.5042(27)^\circ$ $c = 23.9740(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3600.296(715) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem fehlgeordneten Molekülen THF pro asymmetrischer Einheit.

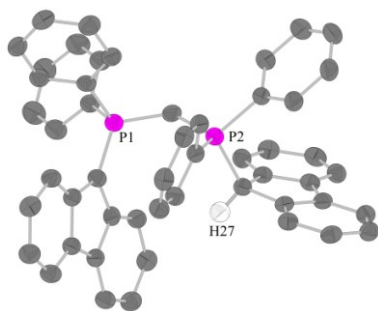
Bestimmung der Zelle	7981 Reflexe von 2.2 bis 27.2°
Summenformel	C ₄₂ H ₃₉ I ₁ O ₁ P ₂ Sn ₁
Molekulargewicht	867.28 g/mol
berechnete Dichte	1.600 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.689 mm ⁻¹
F(000)	1728
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	47708
unabhängige Reflexe	7981 [R(int) = 0.0551]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
beobachtete Reflexe	6473 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	7981
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6960
max./min. Restelektronendichte	0.919 und -0.973 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	7981 / 0 / 444
Gütefaktor (Goof)	1.105
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0921
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0326

2.32 [η^1 - η^3 -o-(C₆H₄)(C₅H₄)PPh₂]SnCl (78)

Kristallzüchter	M. Fritz
Bezeichnung	mf2v6
Habitus, Farbe	kubisch, farblos
Kristallgröße	0.19 x 0.14 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 9.0824(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 77.912(2)^\circ$ $b = 9.5345(6) \text{ \AA}$ $\beta = 73.641(2)^\circ$ $c = 12.3144(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 89.617(2)^\circ$
Volumen	998.97(11) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	9977 Reflexe von 2.3 bis 27.2°
Summenformel	C ₂₃ H ₁₈ Cl ₁ P ₁ Sn ₁
Molekulargewicht	479.48 g/mol
berechnete Dichte	1.594 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.496 mm ⁻¹
F(000)	476
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	19346
unabhängige Reflexe	4434 [R(int) = 0.0410]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
beobachtete Reflexe	3887 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	4434
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6244
max./min. Restelektronendichte	0.658 und -1.076 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	4434 / 0 / 235
Gütefaktor (Goof)	1.244
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0905
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0298

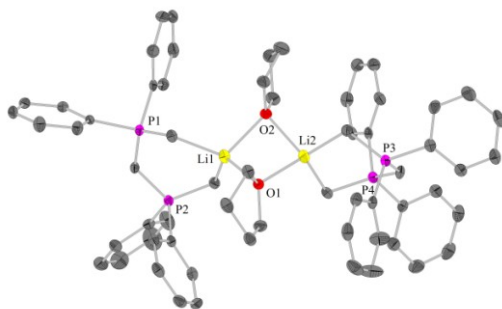
2.33 (C₇H₉)Ph₂PCHPPh₂(C₇H₈)



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb76-1b
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb
Kristallgröße	0.13 x 0.13 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 11.8031(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.835(5)^\circ$ $b = 12.0056(7) \text{ \AA}$ $\beta = 87.811(5)^\circ$ $c = 18.5227(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 68.084(4)^\circ$
Volumen	2432.5(2) Å ³
Kommentar	Struktur wurde von Benjamin Oelkers gelöst. Die Verbindung kristallisiert asymmetrischer Einheit.

Bestimmung der Zelle	6863 Reflexe von 1.8 bis 25.1°
Summenformel	C ₆₆ H ₅₃ P ₂
Molekulargewicht	908.02 g/mol
berechnete Dichte	1.240 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.133 mm ⁻¹
F(000)	958
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	21186
unabhängige Reflexe	10158 [R(int) = 0.0629]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
beobachtete Reflexe	4913 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	10158
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0401 und 0.9386
max./min. Restelektronendichte	0.248 und -0.307 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Diamond 3.2b
Daten / restraints / Parameter	10158 / 0 / 613
Gütefaktor (Goof)	0.693
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0802
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0394
	gelöst. Die Verbindung kristallisiert mit 2.5 Molekülen Benzol pro asymmetrischer Einheit.

2.34 [{η²-CH(P(CH₂)Ph₂)₂}Li(thf)]₂



Kristallzüchter	S. Böttger
Bezeichnung	scb358
Habitus, Farbe	plattenförmig, farblos
Kristallgröße	0.19 x 0.15 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 11.4113(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.964(2)^\circ$ $b = 12.9212(9) \text{ \AA}$ $\beta = 96.190(2)^\circ$ $c = 20.0843(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.353(2)^\circ$
Volumen	2936.8(3) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Diethylether pro asymmetrischer Einheit.

Bestimmung der Zelle	6670 Reflexe von 2.4 bis 25.8°
Summenformel	C ₆₆ H ₇₆ Li ₂ O ₃ P ₄
Molekulargewicht	1055.03 g/mol
berechnete Dichte	1.193 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.174 mm ⁻¹
F(000)	1124
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	48331
unabhängige Reflexe	12151 [R(int) = 0.1140]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
beobachtete Reflexe	7631 [I > 2σ(I)]
verwendete Reflexe	12151
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.69
max./min. Restelektronendichte	0.540 und -0.363 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2k
Daten / restraints / Parameter	12151 / 0 / 678
Gütefaktor (Goof)	1.011
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1179
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0540

¹ G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64,112-122.